

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»  
Институт естественных наук  
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

А.В. Трубачев  
Л.В. Трубачева

## **МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ МЕТАЛЛОВ**



Ижевск  
2018

УДК 546.65:543.253  
ББК 24.562.1  
Т77

*Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УдГУ*

**Рецензенты:** д.х.н., профессор Стожко Н.Ю.,  
к.х.н., доцент Черепанов И.С.

**Трубачев А.В., Трубачева Л.В.**

Т77 Минерально-органические растворители в вольтамперометрии металлов: монография. – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2018. 224 с.

**ISBN 978-5-4312-0656-6**

В монографии рассмотрены вопросы теории и практики применения минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью в вольтамперометрии металлов I – VIII групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Изложены подходы к описанию сольватационных эффектов, наблюдаемых в водно-органических средах, во взаимосвязи с электрохимическими характеристиками электролитов и электродных процессов с участием металлокатионов, а также процессами комплексообразования, протекающими в данных средах. Описано вольтамперометрическое поведение ионов p-, d- и f-элементов в смешанных минерально-органических растворителях, содержащих диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин, приведены новые методики вольтамперометрического определения содержания данных элементов в объектах сложного химического состава.

Для специалистов в области электрохимии, координационной и аналитической химии, инженеров химико-аналитических лабораторий, преподавателей, студентов и аспирантов химических специальностей.

УДК 546.65:543.253  
ББК 24.562.1

**ISBN 978-5-4312-0656-6**

© А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева, 2018  
© ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 2018

## **ВВЕДЕНИЕ**

Минерально-органические электролиты, неводные растворы и смешанные водно-органические растворители как перспективные среды для протекания различных химических реакций начали интенсивно исследоваться со второй половины 60-х годов двадцатого столетия с целью их применения в различных областях химии и технологии. Большой вклад в развитие данного направления внесли отечественные и зарубежные ученые – физико-химики, органики, электрохимики, аналитики: Карапетян Ю.А., Колотыркин Я.М., Крешков А.П., Майрановский С.Г., Мищенко К.П., Фиалков Ю.Я., Burger K., Gutmann V., Kolthoff I.M., Mann C.K., Tremillon D. и др. Вольтамперометрия легкогидролизуемых ионов металлов (ЛГИМ) с применением кислых водноорганических сред получила развитие в работах Курбатова Д.И. с сотрудниками.

Стратегия селективного вольтамперометрического определения малых количеств веществ во многом связана с ролью, которую играют компоненты фоновых сред, моделирующих те или иные свойства базового электролита. Управление селективностью вольтамперометрического анализа достигается как за счет изменения состава электрохимически активных форм деполяризаторов, так и путем создания условий, изменяющих кинетические параметры электродного процесса и влияющих на природу аналитического сигнала. Здесь открываются перспективы применения минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью, компоненты которых являются одновременно лигандноактивными составляющими.

В аналитической практике используется большой арсенал методов вольтамперометрического определения металлов в объектах разной природы с использованием различных фоновых сред, имеющих те или иные преимущества. Важно в связи с этим выработать более общие, универсальные подходы к созданию оптимальных условий, обеспечивающих формирование четких аналитических сигналов определяемых компонентов при наименьших затратах времени и материалов. Такие подходы позволят прогнозировать диапазоны концентрационных соотношений компонентов растворов для селективного определения аналитов на основе знания особенностей протекания электрохимических реакций и процессов комплексообразования с их участием в минерально-органических растворителях с высокой сольватирующей способностью. Систематизация аналитических решений, расширяющих возможности вольтамперометрии металлов в минерально-органических средах, будет способствовать разработке новых эффективных методов вольтамперометрического определения р-, d- и f-элементов в многокомпонентных объектах, отличающихся высокой селективностью, чувствительностью и точностью определения.

В предлагаемой вниманию читателей книге представлены результаты исследования электрохимического поведения ионов элементов I-VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева в минерально-органических фоновых электролитах, содержащих органические растворители с высокими значениями донорных чисел, состава и устойчивости комплексных соединений металлов, образующихся в данных системах, описаны новые способы вольтамперометрического определения ряда р-, d- и f-металлов в объектах сложного хи-

мического состава. В книге изложен принцип управления селективностью вольтамперометрического определения элементов III-VI групп периодической системы Д.И. Менделеева, положенный в основу разработки новых электроаналитических алгоритмов для исследования состава и свойств технических и природных объектов, описаны кинетика и механизм электрохимического восстановления (окисления) аналитов в различных по составу минерально-органических растворителях, предложены схемы образования и структуры электрохимически активных нанокластерных ансамблей металлокаатионов, ответственных за формирование аналитического сигнала.

В первых разделах монографии изложены подходы к описанию сольватационных эффектов, наблюдаемых в растворах электролитов, в т.ч. в смешанных водно-органических средах во взаимосвязи с электрохимическими характеристиками электролитов и электродных процессов с участием ионов металлов, а также процессами комплексообразования, протекающими в данных средах, описаны свойства ряда органических растворителей, применяемых в вольтамперометрии металлов в качестве компонентов смешанных минерально-органических фоновых сред. В пятом разделе описано вольтамперометрическое поведение ионов p-, d- и f-металлов в минерально-органических растворителях с высокой сольватирующей способностью, содержащих диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин, приведены методики вольтамперометрического определения металлов с применением данных растворителей.

Книга может быть интересна научным сотрудникам исследовательских организаций, инженерно-техническим работникам предприятий, использована при чтении лекционных

курсов на естественно-научных факультетах классических и технических университетов, а также может быть полезной для студентов и аспирантов химических и химико-технологических специальностей.

Авторы выражают благодарность Вершининой Е.Г. за большую работу, связанную с техническим редактированием текста, и помощь в его наборе.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АН	– ацетонитрил
АЦ	– ацетон
ВТ	– выход по току
Д	– диоксан
ДАР	– диполярные апротонные растворители
ДМС	– диметилсульфоксид
ДМФ	– диметилформамид
дон.Нг	– ртутное дно
ДП	– диэлектрическая постоянная
ДЭГ	– диэтиленгликоль
ДЭС	– двойной электрический слой
ИГЭ	– импрегнированный графитовый электрод
ИТПА	– йодид тетрапропиламмония
ИТЭА	– йодид тетраэтиламмония
КТЭА	– карбонат тетраэтиламмония
ЛГИМ	– легкогидролизуемые ионы металлов
МОРС	– минерально-органические растворители с высокой сольватирующей способностью
нас.к.э.	– насыщенный каломельный электрод
н.в.э.	– нормальный водородный электрод

НМ	– нитрометан
НТЭА	– нитрат тетраэтиламмония
ПТБА	– перхлорат тетрабутиламмония
ПТПА	– перхлорат тетрапропиламмония
ПТЭА	– перхлорат тетраэтиламмония
ПСЭ	– перхлоратсеребряный электрод
РВЭ	– электрод в виде висящей ртутной капли
РКЭ	– ртутный капельный электрод
СРЭ	– стационарный ртутный электрод
СФ	– сульфолан
ТГФ	– тетрагидрофуран
ТБАИ	– тетрабутиламмоний йодистый
ТМАБ	– тетраметиламмоний бромистый
ТМАИ	– тетраметиламмоний йодистый
ТЭАБ	– тетраэтиламмоний бромистый
УПЭ	– угольный пастовый электрод
ХСЭ	– хлорсеребряный электрод
ХТМА	– хлорид тетраметиламмония
ЭДТА	– этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭДС	– электродвижущая сила
ЭГ	– этиленгликоль
(bf)	– буферное окружение
DN	– донорное число
En	– этилендиамин
EtOH	– спирт этиловый
Gl	– глицерин
НAc	– кислота уксусная
MeOH	– спирт метиловый
PrOH	– спирт пропиловый
Pu	– пиридин

## **2. МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ** **ФОНОВЫЕ СРЕДЫ**

### ***2.1. Сольватационные эффекты и донорная активность смешанных минерально-органических растворителей***

Минерально-органические электролиты находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства. Это связано с тем, что при замене водной компоненты на неводный растворитель удается осуществлять многие химические реакции, которые в обычных условиях не дают выход необходимого продукта, упрощается технология получения разнообразных химических веществ, улучшается их качество. В ряде случаев использование минерально-органических электролитов позволяет достичь принципиально новых результатов. Так, применение неводных сред привело к разработке химических источников тока с анодом из активных металлов, к простым и эффективным методам электровыделения металлов, которые из водных растворов невозможно получить вообще, другим достижениям [1-6]. Интенсивно используются минерально-органические электролиты для решения задач физической, органической и аналитической химии, электрохимии, химии комплексных соединений и т.д. [7-21]. В целом, применение смешанных растворителей в химической практике связано с возможностью оптимизации физико-химических и электрохимических характеристик получаемых на их основе растворов.

Круг проблем химии неводных и смешанных минерально-органических растворителей, возможностей их применения весьма широк, а число таких растворителей велико. Известны



различные подходы к классификации растворителей, учитывающие те или иные их признаки и свойства [3, 7, 10, 22-26].

Существующие системы классификации растворителей по химическим признакам учитывают их кислотно-основные свойства, поэтому самая общая система классификации растворителей предусматривает их подразделение на два больших класса – донорные (основные) и акцепторные (кислотные), предполагая выделение еще одной группы – индифферентных растворителей. Условность отнесения конкретного растворителя к какому-либо из этих классов очевидна, т.к. способность молекулы растворителя отдавать или принимать электронную пару зависит от свойств как растворителя, так и растворенного соединения, в связи с чем данная классификация предусматривает характерное поведение растворителя в процессах сольватации. Общим признаком донорных растворителей является преимущественная сольватация катионов как частиц, характеризующихся дефицитом электронов; аналогично акцепторные растворители преимущественно сольватируют анионы как частицы с избытком электронов. Разнообразие донорных растворителей определяется относительно большим числом элементов, атомы которых могут выступать в роли доноров электронной пары, например, это N-основания (амины и амиды различных типов), O-основания (простые и сложные эфиры, спирты, кетоны), S-основания (тиоэфиры, тиоспирты, сульфоксиды), P-основания (триалкил-, триарил- либо алкиларилфосфины). Акцепторные растворители подразделяют на протонные и апротонные. Первый подкласс составляют представители минеральных и карбоновых кислот, в этот же подкласс входят и спирты. Апротонные кислотные растворители в свою очередь подразделяются на

две разновидности: первая – жидкие и легкоплавкие галогениды элементов III-VI групп периодической системы, вторая – органические соединения, молекулы которых содержат электрофильную группировку – атомы галогенов, карбонильный кислород, нитрогруппу и т.д., поэтому к данному подклассу относятся уксусный ангидрид, нитрометан, нитробензол. Растворители, способные принимать участие в протолитическом равновесии, в зависимости от проявляемой ими функции часто называют также протофильными (основными) и протогенными (кислотными), а растворители, одинаково проявляющие обе функции – амфитропными. Здесь следует отметить, что устанавливать кислотно-основную функцию лишь на основании электронного строения молекулы растворителя не является достаточно обоснованным, эта функция определяется характером взаимодействия в системе растворенное соединение – растворитель.

Молекулы многих растворителей участвуют в сольватации посредством образования водородной (Н–) связи. В соответствии с этим классификацию растворителей можно проводить по их способности к образованию такой связи. Первый класс в этой системе классификации составляют жидкости, в которых существует трехмерная сетка Н–связей. Растворители этого класса (вода, муравьиная кислота, гликоли) характеризуются весьма высокой диэлектрической постоянной, они хорошо растворяются друг в друге, образуя гетеромолекулярные ассоциаты через Н–связь. Второй класс – жидкости с двумерной сеткой Н–связи. Молекулы растворителей этого класса содержат одну гидроксильную группу (одноатомные спирты, одноосновные карбоновые кислоты, фенолы). Способность образовывать гетеромолекулярные ассоциаты у этой

группы растворителей выражена в меньшей степени, чем у представителей первого класса. Третий класс объединяет жидкости, молекулы которых имеют в своем составе атомы азота, кислорода, серы, фтора и др., способные к образованию Н–связи с протонодонорами (это эфиры, амины, кетоны, альдегиды). В четвертый класс входят жидкости, молекулы которых могут быть протонодонорами при образовании Н–связи (к ним относятся хлороформ, дихлорэтан). Пятый класс объединяет жидкости, молекулы которых не способны при обычных условиях участвовать в образовании Н–связи (например, алканы, четыреххлористый углерод).

По способности сольватировать ионы растворители можно разделить на три группы: аполярные апротонные – жидкости с низкой диэлектрической постоянной ( $\epsilon < 15$ ) и относительно малыми дипольными моментами ( $\mu \leq 20$ ) (углеводороды и их галогенпроизводные, сероуглерод, третичные амины); диполярные апротонные – жидкости со сравнительно высокими значениями  $\epsilon$  и  $\mu$ , не содержащие водорода, способного образовывать Н–связь (нитробензол, нитрометан, ацетонитрил, диметилсульфоксид); протонные – жидкости, молекулы которых содержат группы, где атом водорода соединён с электроотрицательным атомом (карбоновые кислоты, спирты, фенолы), отличающиеся выраженной способностью образовывать Н–связь.

Предложена классификация растворителей на основе сочетания их диэлектрической постоянной (ДП) и протогенности, в соответствии с которой растворители делятся на восемь групп, отличительные черты которых приведены в таблице 1 [3].

Таблица 1

Классификация растворителей на основе сочетания  
диэлектрической постоянной и протогенности

Свойство	Тип растворителя							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ДП	+	+	+	+	–	–	–	–
Протогенность	+	+	–	–	+	+	–	–
Протофильность	+	–	+	–	+	–	+	–

Знаки «+» и «–» в первой строке отвечают высокой и низкой ДП, в остальных строках – наличию или отсутствию данного свойства.

В качестве примеров растворителей различных групп можно привести следующие: вода(I), серная кислота, муравьиная кислота(II), гидразин, диметилсульфоксид(III), нитробензол, пропиленкарбонат, ацетонитрил, нитрометан(IV), бутанол(V), жидкие бром- и йодоводород(VI), триэтиламин, пиридин(VII), гексан, хлорбензол(VIII). Данная классификация позволяет прогнозировать кислотно-основные свойства растворенных соединений в растворителях каждой из групп.

Важной характеристикой растворителя, которую необходимо учитывать при описании его участия в различных химических равновесиях, в частности, в процессах сольволиза является константа автоионизации (автопротолиза) – константа равновесия процесса  $\text{HA}_2 \rightleftharpoons \text{HA}^+ + \text{A}^-$  (например,  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ),  $K_{ai} = a_{\text{HA}^+} \cdot a_{\text{A}^-}$ . Константы автоионизации некоторых растворителей приведены в таблице 2 [3].

Значения  $K_{ai}$  являются основной характеристикой среды при разработке и обосновании различных методов анализа в неводных средах, электрохимических измерениях, при интерпретации процессов комплексообразования, сольволиза и т.п.

Таблица 2

Константы автопротолиза ( $pK_{ai} = -\lg K_{ai}$ ) растворителей  
при 25 °С

<i>Растворитель</i>	<i>pK<sub>ai</sub></i>	<i>Растворитель</i>	<i>pK<sub>ai</sub></i>
Вода	14,0	Бутанол	21,6
Ацетон	32,5	<i>трет</i> -Бутанол	19,0; 26,8
Ацетонитрил	26,5; 33,3*	Изопропанол	20,8; 22,0
Аммиак	30,9; 32,5	Пропанол	19,4
Диметилсульфоксид	17,3; 33,3	Метанол	16,7; 17,2
Диметилформамид	18,0; 29,4	Этанол	18,9; 19,1; 19,5
Муравьиная кислота	6,2	Этилацетат	22,8
Уксусная кислота	14,5	Этиленгликоль	15,6
Метилэтилкетон	31,0	Этилендиамин	15,3

\*Приведенные различные значения получены разными методами.

Следует отметить также классификацию растворителей, основанную на учете их физических характеристик: статической диэлектрической проницаемости среды, мольной рефракции, показателя преломления, температуры кипения, дипольного момента, энергии высшей заполненной и низшей незаполненной молекулярных орбиталей, по сочетанию которых растворители делятся на девять групп: апротонные дипольные, апротонные высокодипольные, апротонные высокодипольные и высокополяризуемые, ароматические неполярные, ароматические полярные, электронодонорные, растворители с Н–связью, сильно ассоциированные с Н–связью, а также растворители с неопределенной функцией (например, хлороформ или сероуглерод).

Наиболее широкое применение в различных областях химии нашли дипольные апротонные растворители (ДАР), обладающие рядом специфических свойств. ДАР применяют в

физической химии для исследований в области кинетики, катализа, электрохимии, термодинамики ионных процессов в неводных растворах; в органической химии для изучения механизмов органических реакций; в аналитической химии для разработки новых методов анализа, отличающихся высокой селективностью и точностью определения. Они характеризуются, как было сказано ранее, высоким значением диэлектрической проницаемости ( $> 15$ ) и дипольного момента ( $> 20$ ). ДАР не содержат атомов водорода, склонных к наблюдаемому у амфитропных растворителей отщеплению или образованию водородных связей, но они способны вступать в побочные реакции (например, гомо- и гетеросопряжения). Дипольные апротонные растворители, содержащие атомы водорода, связанные только с атомами углерода, в лучшем случае являются плохими донорами при образовании водородной связи, очень слабыми кислотами и медленно вступают в реакции дейтерообмена с  $D_2O$ . Растворители с атомами водорода, связанными с более электроотрицательными атомами (кислородом, серой, азотом, галогенами), образуют водородные связи с акцепторами протонов и быстро обменивают атомы водорода на дейтерий. Реакции нуклеофильного замещения в среде ДАР протекают значительно быстрее, чем в протолитических растворителях, что указывает на особую структуру ДАР. В то же время реакции сольволиза и диссоциации протекают медленнее в ДАР, чем в протолитических растворителях. Например, N-метилформамид относится к слабым протофильным растворителям, а нитрометан – к слабым ДАР, но многие бимолекулярные реакции между анионами и незаряженными частицами протекают в 100 раз быстрее в нитрометане, чем в N-метилформамиде. Такие дипольные апро-

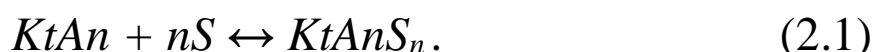
тонные растворители, как диметилформаид, диметилсульфоксид, гексаметилфосфотриамид, более отчетливо проявляют основной характер и способны присоединяться к водородной связи по месту положения аниона. Этим объясняется, почему анионы намного сильнее сольватируются протолитическими растворителями, чем ДАР, образующими вокруг катионов сольватную оболочку, на периферии которой располагаются гидрофобные алкильные группы сольватированного иона. Например, с диметилсульфоксидом образуются сольватированные катионы  $\{Kt[OS(CH_3)_2]_m\}^{n+}$  [10]. Вследствие образования сольватной оболочки указанного типа значительно ослабляются кулоновские межионные силы.

Различие физических и химических свойств растворителей, их физико-химических характеристик позволяет выделить группу растворителей, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, высокой сольватирующей способностью, достаточно высокими координационными возможностями, а также электрохимической устойчивостью. Не претендуя на выделение классификационной группы растворителей, будем называть их *минерально-органическими растворителями с высокой сольватирующей способностью (МОРС)*, принимая во внимание, что одним из компонентов МОРС всегда является неорганическая составляющая. Впервые данная терминология была предложена в [27].

В зависимости от свойств МОРС и растворенных в них веществ в растворе протекают различные процессы с образованием разнообразных частиц, при этом важная роль принадлежит сольватации. Согласно определению Г.А. Крестова [28], под сольватацией понимается вся сумма энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процес-

се перехода газообразных молекул, ионов, радикалов или атомов в жидкую фазу, исключая те изменения, которые сопровождаются разрывом химических связей в атомно-молекулярных объектах и молекулах растворителя. В [29] авторы определяют сольватацию как всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе; природа сил сольватации (электростатические силы, химические взаимодействия и др.) рассматривается с разных позиций и описана в ряде монографий [12, 24, 30, 31]. Таким образом, сольватация – это сложный процесс, охватывающий разнообразные типы химических взаимодействий, главным среди которых является взаимодействие сольватируемых частиц с растворителем.

Согласно схеме, предложенной Н.А. Измайловым [32], при растворении электролита, состоящего из частиц  $KtAn$ , в растворителе  $S$  первым процессом является образование продукта присоединения  $KtAnS_n$ :



Константа равновесия данного процесса выражается уравнением:

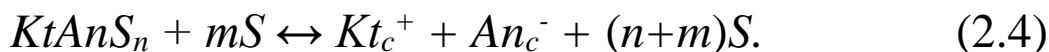
$$K'_y = \frac{a_{KtAnS_n}}{a_{KtAn} \cdot a_S^n}. \quad (2.2)$$

Активность растворителя,  $a_s$ , в разбавленных растворах является постоянной величиной и ее обычно вводят в значение константы равновесия, тогда:

$$K'_y = \frac{a_{KtAnS_n}}{a_{KtAn}}. \quad (2.3)$$



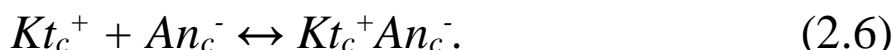
Под влиянием дальнейшей сольватации продукт присоединения диссоциирует на сольватированные ионы:



Константа этого равновесия определяется соотношением:

$$K_p = \frac{a_{Kt_c^+} \cdot a_{An_c^-}}{a_{KtAnS_n}}. \quad (2.5)$$

В растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью в широком диапазоне концентраций образуются ассоциаты – ионные пары или более сложные агрегаты:



Константа ассоциации равна:

$$K_{ac} = \frac{a_{Kt_c^+} \cdot a_{An_c^-}}{a_{Kt_c^+ An_c^-}}. \quad (2.7)$$

Возможен также процесс ионизации продукта присоединения:



не приводящий к выделению обособленных ионов. Константа ионизации для этого процесса равна:

$$K_u = \frac{a_{Kt_c^+} a_{An_c^-}}{a_{KtAnS_n}}. \quad (2.9)$$

Следовательно, в растворе электролитов существуют как отдельные сольватированные ионы ( $Kt_c^+$  и  $An_c^-$ ), так и недиссоциированные сложные частицы ( $KtAn$ ,  $KtAnS_n$ ,  $Kt_c^+$ ,  $An_c^-$ ) и сила электролита характеризуется константой диссоциации:

$$K_{\partial} = \frac{a_{Kt_c^+} \cdot a_{An_c^-}}{a_{KtAn} + a_{KtAnS_n} + a_{Kt_c^+ An_c^-}}, \quad (2.10)$$

которая определяется следующим уравнением:

$$K_{\partial} = K_{\epsilon} \exp \left[ \left( \frac{\sum A_{хим.} - A_{сольв.}}{RT} \right) \right], \quad (2.11)$$

где  $K_{\epsilon}$  – константа равновесия в вакууме ( $K_{\epsilon} = \frac{a_{Kt^+} \cdot a_{An^-}}{a_{KtAn}}$ ),

$\sum A_{хим.}$  – сумма химических энергий сольватации ионов,  $A_{сольв.}$  – энергия сольватации молекул растворенного вещества. Для кислот, оснований и солей уравнения констант диссоциации с учетом сольватационных эффектов будут соответственно иметь следующий вид [33]:

$$K_{\partial,a} = \frac{K_a \gamma'_{0HAnS_n} \cdot a_s}{K_{aSH^+} \cdot (1 + K_y^{-1} + K_u)} \exp \left[ \frac{e^2 N}{2RT} \sum \frac{z^2}{r} \cdot \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) + \frac{\sum A_{сольв.}}{RT} \right] \quad (2.12)$$

$$K_{\partial,\epsilon} = \frac{K_{\epsilon} \gamma'_{0BS_n} \cdot a_s}{K_{\epsilon(S-H)^-} \cdot (1 + K_y^{-1} + K_u)} \exp \left[ \frac{e^2 N}{2RT} \sum \frac{z^2}{r} \cdot \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) + \frac{\sum A_{сольв.}}{RT} \right] \quad (2.13)$$

$$K_{\partial,s} = \frac{K_s \gamma'_{0KtAnS_n}}{1 + K_y^{-1} + K_u} \exp \left[ \frac{e^2 N}{2RT} \sum \frac{z^2}{r} \cdot \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) + \frac{\sum A_{сольв.}}{RT} \right], \quad (2.14)$$

где  $K_a$ ,  $K_b$  и  $K_s$  – константы диссоциации кислот, оснований и солей,  $\gamma'_0$  – единый коэффициент активности продукта присоединения, определяемый работой переноса ( $A_{nep.}$ ) вещества из бесконечно разбавленного неводного раствора в бесконечно разбавленный водный раствор  $\gamma'_0 = \exp \frac{A_{nep.}}{RT}$ ,  $z$  – заряд иона,  $r$  – радиус иона,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость. Из приведенного уравнения следует, что константы диссоциации веществ определяются сольватацией ионов и недиссоциированных частиц, диэлектрической проницаемостью среды, температурой, энергией кристаллической решетки и радиусами ионов, что имеет важное значение при выборе условий проведения аналитических измерений.

Для более полного учета влияния растворителя на свойства растворенного вещества в литературе описан ряд корреляционных уравнений, включающих несколько параметров. В [33] рассматривается двухпараметровое уравнение:

$$A = A_0 + aE_T + bDN, \quad (2.15)$$

где  $A$  – какой-либо физико-химический параметр или наблюдаемые характеристики процесса в данном растворителе,  $A_0$  – значение параметра в отсутствие растворителя,  $E_T$  – мера электроотрицательности, равная  $E_T = 29,5 + 0,68AN$ , где  $AN$  – акцепторное число,  $DN$  – донорное число. Четырехпараметровое уравнение предложено В.А. Пальмом с соавторами [34]:

$$A = A_0 + a \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} + e \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + cE + dB, \quad (2.16)$$

где  $B$  – параметр нуклеофильности,  $E$  – фактор полярности, связанный с  $E_T$  соотношением:

$$E = E_T - 25,57 - 14,39 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} + 9,08 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (2.17)$$

В работе [35] для оценки сольватирующих свойств растворителя предложено пятипараметровое уравнение, в котором дополнительно включен параметр когезии,  $\delta^2$ . Значительное число корреляций рассматриваемого типа обобщено в [36].

Как видно из приведенных выше соотношений, сольватационные эффекты тесным образом связаны с донорной (нуклеофильной) активностью растворителя. Из многочисленных предложений по качественной оценке донорности индивидуальных растворителей [21] можно выделить две основные группы: первая базируется на положении максимума полос поглощения различных реперных соединений, вторая – на теплотах смешения растворителя с каким-либо реперным соединением. Предложения по введению «спектральных» шкал были сформулированы В.А. Пальмом [34], который ввел сдвиг полос (OD) в  $\text{CH}_3\text{OD}$  ( $B_{\text{CH}_3\text{OD}}$ ) и (OH) в феноле ( $B_{\text{PhOH}}$ ) в качестве характеристики нуклеофильности растворителя. Калориметрическая шкала Гутмана [18] представляет собой теплоты химической реакции взаимодействия в дихлорэтаноле кислород- и азотсодержащих растворителей с пентахлоридом сурьмы в качестве стандартного акцептора. Выбор  $\text{SbCl}_5$  обусловлен тем, что это соединение – сильная апротонная кислота и в подавляющем большинстве случаев в реакциях присоединения она однокоординационна. Величина  $-\Delta H$  эффекта

данного взаимодействия является донорным числом растворителя,  $DN$ . Между спектральными и калориметрическими шкалами донорности растворителей авторы [35] установили прямопропорциональные корреляции вида  $B_{CH_3OD} = 15,74 + 11,06DN$  ( $r = 0,876$ ) и  $B_{PhOH} = 37,44 + 4,39DN$  ( $r = 0,959$ ). С учетом поляризуемости молекул растворителя данные корреляции могут быть улучшены ( $r = 0,973$ ) согласно:

$$DN = 8,20 + 0,0876B - 35,734 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (2.18)$$

В таблице 3 приведены значения донорных чисел и диэлектрической постоянной некоторых нуклеофильных растворителей.

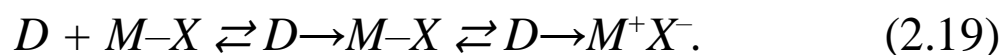
Таблица 3

Значения донорных чисел и диэлектрической постоянной некоторых нуклеофильных растворителей

№	Растворитель	Донорное число, $DN$	Диэлектрическая постоянная, $\epsilon_{25^\circ C}$	МОРС
1	Нитрометан, $CH_3NO_2$	2,7	35,9 (30 °C)	
2	Уксусный ангидрид, $(CH_3CO)_2O$	10,5	20,8	
3	Ацетонитрил, $CH_3CN$	14,1	3,44	
4	Сульфолан, $(CH_2)_4SO$	14,8	43,3	
5	Ацетон, $(CH_3)_2CO$	17,0	20,7	
6	Диметилформаид, $(CH_3)_2NCOH$ (ДМФ)	26,6	36,7	$SO_4^{2-}, F^-$
7	Диметилсульфоксид, $(CH_3)_2SO$ (ДМС)	29,8	46,5	$SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$
8	Пиридин, $C_5H_5N$ (Py)	33,1	12,3	$SO_4^{2-}, Cl^-$

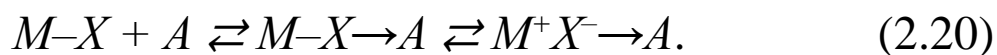
Для сравнения вода – 18, и 78,3 соответственно.

Донорные растворители ( $D$ ), содержащие донорные атомы с неподеленной парой электронов, как уже отмечалось выше, активно сольватируют вещества-акцепторы электронов, а акцепторные растворители способны сольватировать электронодонорные атомы или молекулы, поэтому донорные растворители реагируют преимущественно с катионами (кислотами Льюиса), в то время как акцепторные растворители – с анионами и лигандами (основаниями Льюиса). В процессе растворения солей донорный растворитель связывается своей свободной парой электронов с положительно заряженной частью (т.е. с акцептором электронной пары) вещества, подлежащего растворению (нуклеофильная атака):



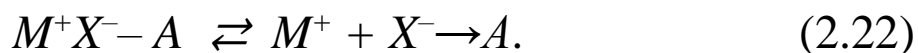
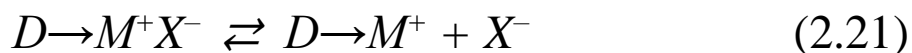
При увеличении электронной плотности на молекуле образование координационной связи  $D \rightarrow M$  способствует поляризации связи  $M-X$ , и если взаимодействие  $D-M$  достаточно сильно, то происходит перенос электрона от  $M$  к  $X$ ; затем молекула  $M-X$  ионизируется.

Акцепторные растворители ( $A$ ) связываются с электронной парой донорной части вещества, подлежащего растворению. Большинство акцепторных растворителей способно к образованию водородных связей и взаимодействие с акцептором – это, как правило, образование ассоциата с водородной связью, в котором мостиковый протон играет роль акцепторного центра:



В результате происходит поляризация связи до степени, зависящей от силы взаимодействия, а в крайнем случае – ионизация.

В средах с высокой диэлектрической проницаемостью реакции (2.19), (2.20) могут приводить к полной диссоциации вещества:



Реакция (2.21) является реакцией обмена лигандов, а реакция (2.22) – реакцией обмена акцепторов. Видно, что влияние сольватации сказывается как на образовании сольватированной пары, так и на диссоциации ионной пары, при этом для обоих процессов отдельно могут быть представлены выражения для констант равновесия:

$$K_{s1} = \frac{[DM^+X]}{[D][MX]} \quad (2.23)$$

$$K_{s2} = \frac{[M^+X^-A]}{[MX][A]} \quad (2.24)$$

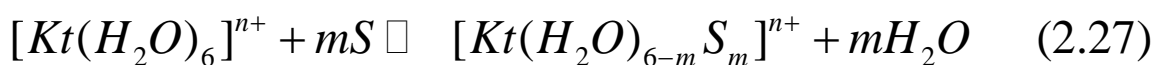
$$K_{d1} = \frac{[DM^+][X^-]}{[DM^+X^-]} \quad (2.25)$$

$$K_{d2} = \frac{[M^+][X^-A]}{[M^+X^-A]}. \quad (2.26)$$

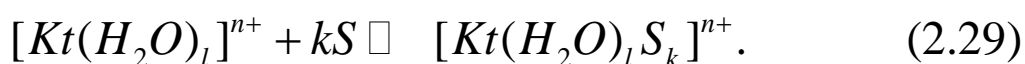
Это отражает тот факт, что взаимодействие «растворитель – растворенное вещество» может зависеть от разных свойств растворителя. Степень сольватации можно определить по силе взаимодействия между донорным растворителем и катионом либо между акцепторным растворителем и анионом. Степень диссоциации является также функцией диэлектрических свойств растворителя, и в системе с данной диэлектрической проницаемостью образованию ионных пар будет способствовать увеличение сольватирующей способности растворителя, равно как и увеличение поляризуемости или уменьшение силы связи М-Х.

## ***2.2. Влияние органических растворителей с высокой сольватирующей способностью на свойства металлокомплексов в растворах МОРС***

При переходе от водных растворов к неводным состав и устойчивость комплексных соединений существенно меняются вследствие частичного (2.27) или полного (2.28) замещения молекул воды аквакомплексов на молекулы неводного растворителя:



или внедрения (2.29) молекул неводного растворителя во внутреннюю координационную сферу аквакомплекса:





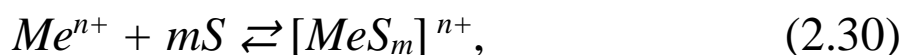
Данные процессы приводят к изменению констант устойчивости первоначальных комплексных соединений. Реакции полного или частичного замещения лиганда в сольватном комплексе наблюдаются при добавлении конкурирующего более сильного, чем растворитель, донора либо действию других факторов (в частности, избытка замещающего реагента). В целом, в процессе обменных реакций комплексных соединений, протекающих в неводных растворах, наблюдаются равновесия, обусловленные заменой молекулами растворителя координированных групп, содержащихся в исходных комплексах, при этом могут образовываться анионные, катионные, сольватные и смешанные комплексы, кислоты, основания и др.

В общем виде, схему равновесий реакций комплексообразования в неводных растворах можно представить следующим образом [18]:

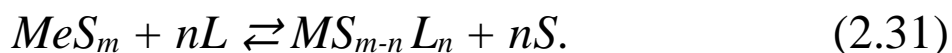


Минерально-органические растворители с высокой сольватирующей способностью как нуклеофильные растворители, обладающие электронодонорными свойствами, оказывают значительное влияние на реакции образования сольватов и комплексов металлов в растворах.

Ионы металлов являются акцепторами пары электронов и при растворении сольватируются донорными растворителями. Если в растворе нет других лигандов, все координационные места иона металла будут заняты молекулами растворителя:



и реакции комплексообразования в донорных растворителях будут представлять собой обменные реакции между лигандами  $L$  и молекулами растворителя  $S$ , координированными с акцепторным центром [21]:



Результаты таких обменных реакций зависят от числа замещенных молекул растворителя, от донорной силы молекул растворителя и лиганда, конкурирующего с ним, а также от концентрации раствора. Комплексы с ненасыщенной координационной сферой также способны координировать молекулы растворителя:



Сольватация (координация растворителя) в таких случаях – это типичная химическая реакция. При одинаковых концен-

трациях решающим фактором, определяющим течение реакции, является донорная сила растворителя. В соответствии с уравнением (2.31) можно констатировать, что чем выше донорное число (т.е. чем выше устойчивость сольватного комплекса), тем больше должен быть избыток лиганда, необходимый для замещения молекул растворителя, находящихся в первой координационной сфере иона металла. Вследствие этого с увеличением донорной силы растворителя устойчивость комплексов в растворе уменьшается. Например, тот факт, что устойчивость хлоридных комплексов значительно выше в ацетонитриле, чем в водных растворах, можно отнести за счет влияния донорной силы растворителя (донорная способность ацетонитрила ниже, чем у воды (см. таблицу 3). То, что в ДМС образуются комплексы металлов с неорганическими лигандами, имеющие более низкую устойчивость, чем в ДМФ, также объясняется тем, что ДМС имеет большее значение донорного числа, чем ДМФ. Донорной силой растворителя определяется также и тот факт, что бромид никеля в диметилсульфоксиде находится в полностью диссоциированном состоянии, а в диметилформамиде он диссоциирован только частично.

На координацию растворителя и стабильность сольватных комплексов и, следовательно, на устойчивость и состав комплексов, образуемых металлом с другими лигандами в растворе, помимо донорных свойств оказывают влияние также стерические условия. Например, ион  $\text{Co}^{2+}$  с наиболее сильными донорными растворителями образует гексасольваты. С другой стороны, кобальт способен координировать только четыре молекулы гексаметилфосфотриамида – растворителя высокой донорной активности, однако теплота сольватации

этим растворителем значительно ниже, чем следовало ожидать на основании его донорной способности. Это объясняется большими пространственными требованиями гексаметилфосфотриамида: даже четыре донорных атома в тетрасольват не могут координироваться вокруг центрального атома кобальта так, чтобы быть прочно с ним связанными. Донорная сила растворителя, содержащего несколько разных донорных атомов, зависит также от того, какой именно из донорных атомов связывается с ионом металла. Диметилсульфоксид, например, связывается с «жесткими» катионами ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.) посредством своего кислородного атома, а с «мягкими» ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  и др.) – посредством атома серы. Иодиды жестких металлов диссоциируют полностью при растворении в ДМС, в то время как иодиды ртути(II) претерпевают слабую диссоциацию в диметилсульфоксидных растворах.

Взаимодействие молекул растворителя с катионами в целом сильнее, чем взаимодействие с анионами, поскольку практически все типичные растворители, образующие водородные связи, имеют донорную группу с парой электронов, а прочность координационных связей иона металла с донорным атомом обычно выше, чем прочность водородных связей, сольватирующих анион. По этой причине основное внимание при исследовании влияния растворителя на процессы комплексообразования уделяется сольватации иона металла, однако такой подход не является исчерпывающим, что можно продемонстрировать при анализе результатов исследования влияния сольватации анионов на устойчивость связанных с ними металлов в водных и диметилсульфоксидных растворах галогенидов кадмия [21]. Галогенид – ионы образуют водородные связи с уменьшающейся в ряду  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  силой.

Из данных таблицы 4 для кадмиевых комплексов легко видеть, что абсолютные значения констант равновесия в ДМС значительно выше таковых для водных растворов; кроме того, ряды устойчивости для комплексов разных галогенид – ионов даже обращаются.

Таблица 4

Ступенчатые константы устойчивости комплексов галогенидов кадмия(II) в воде и диметилсульфоксиде

Ступенчатые константы	Вода			Диметилсульфоксид		
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
K <sub>1</sub>	38,5	57,0	121,0	16000,0	850,0	150,0
K <sub>2</sub>	4,4	3,9	5,0	75,2	71,0	27,0
K <sub>3</sub>	1,5	9,5	137,0	430,0	600,0	830,0
K <sub>4</sub>	-	2,4	40,0	52,0	44,0	15,0

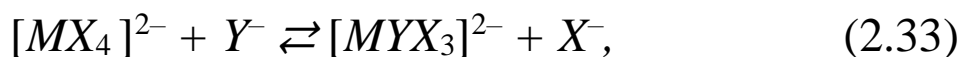
Приведенные в таблице 4 данные нельзя объяснить только на основании взаимодействия между катионами и растворителем: если донорная способность ДМС значительно выше воды, то более низкая устойчивость комплексов должна быть обнаружена в диметилсульфоксиде, поскольку с растворителем более высокой донорной активности катион должен давать более устойчивые сольваты и для этих сольватов замещение координированных молекул растворителя на другие лиганды требует большего избытка используемого лиганда, а это соответствует более низким значениям равновесных констант устойчивости. Однако наряду с конкуренцией между растворителем и лигандом за ион металла при комплексообразовании играет роль и конкуренция между растворителем и ионом металла за лиганды. Образование координационной

связи «ион металла – лиганд» предполагает десольватацию не только самого иона металла, но и лиганда, поэтому устойчивость образующихся комплексов зависит от устойчивости как сольватов иона металла, так и сольватов лиганда. С учетом сказанного, данные таблицы 4 объяснимы: из-за сильной склонности к образованию водородной связи вода способна сольватировать галогенид ионы, стабильность таких сольватов уменьшается в ряду  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . ДМС – апротонный растворитель, и в нем сольватация галогенид-ионов мала, следовательно, ряд устойчивости галогенидных комплексов в ДМС зависит от величины сродства между центральным атомом и галогенидным лигандом и, соответственно, устойчивость комплексов согласуется с льюисовской основностью лигандов, а именно  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . В водных растворах сольватация хлорид-ионов ослабляет взаимодействие металл-галогенид в тем большей степени, чем сильнее сольватирован анион, что является причиной как более низкой устойчивости комплексов, так и обращения ряда констант устойчивости: чем сильнее сольватирован анион, тем больше должно быть уменьшение устойчивости комплекса.

Соотношение ступенчатых констант в ДМС, приведенное в таблице 4, является также результатом стереохимических превращений в процессе комплексообразования. Подобно водным, диметилсульфоксидные сольваты большинства ионов металлов имеют гексакоординированную октаэдрическую структуру, а галогенидные комплексы в обоих растворителях – тетраэдрическую структуру, однако переход октаэдрической в тетраэдрическую структуру, связанный со ступенчатым образованием комплекса металла с галогенид-ионами, протекает при разных составах комплекса в диметил-

сульфоксидном или водном растворах. В ходе образования галогенидов в диметилсульфоксидном растворе получается тетраэдрический комплекс в результате координации второго галогенид-иона, причем в случае кадмиевых комплексов такой переход может сопровождаться координацией третьего лиганда. Способность к сольватации аниона у диметилформамида такая же, как у диметилсульфоксида, например, хлорид-ион сольватируется сильнее в воде, чем в ДМФ, и константы устойчивости хлоридного комплекса меди(II) в растворе диметилформамида на много порядков выше, чем в воде. Таким образом, при изучении влияния сольватации на процессы комплексообразования нельзя пренебрегать взаимодействиями между растворителем и лигандами.

В реакциях координационно-насыщенных комплексов, протекающих в среде минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью, заметную роль играет также сольватация внешнесферного типа. Так, согласно данным, приведенным в [21], при взаимодействии галогенидов и цианидов кадмия(II) и ртути(II) с водой и органическими растворителями (ацетонитрил, диметилформамид, ацетон и др.) кроме тригалогенидных комплексов указанных металлов, связывающих растворитель во внутренней координационной сфере, образуются также и тетрагалогенидные комплексы с правильной тетраэдрической внутренней координационной сферой, в которых молекулы растворителя связываются во внешней координационной сфере. Участие растворителя во внешней координации можно также проследить посредством его влияния на ход реакций смешанного комплексообразования типа:



где  $X^-$  и  $Y^-$  – галогенид-ионы. Исследование подобных равновесий (отдельно от других равновесных реакций в системе) обнаружило, что исходный  $[MX_4]^{2-}$  и смешанный  $[MYX_3]^{2-}$  комплексы взаимодействуют с растворителем в разной степени. При изучении процессов сольватации данных систем в бинарных растворителях показано, как изменение состава смеси растворителей влияет на внешнесферные взаимодействия между индивидуальными составляющими смеси и растворенными комплексными соединениями. Находясь во внешней сфере галогенидных комплексов металлов, молекулы растворителя могут частично образовывать водородную связь с галоидом, а частично (в соответствии с их дипольной природой) вступать в электростатическое взаимодействие с анионом комплекса. Молекулы растворителя могут находиться и во внешней сфере комплексных катионов. Процессы внешнесферной сольватации оказывают влияние на условия растворимости системы, на протекание электрохимических стадий электродных реакций комплексов (см. раздел 3.5).

Процессы сольватации, протекающие в смеси растворителей, более сложны, чем взаимодействия между компонентами самого растворителя. В первом приближении считается, что в смешанных водно-органических растворителях образование аквакомплексов преобладает над сольватацией другим растворителем, однако это утверждение имеет целый ряд исключений. Например, в случае нитрата цезия, растворенного в водно-диметилсульфоксидной смеси, катион взаимодействует сильнее с молекулами ДМС, чем с водой; в водно-диоксановых средах происходит образование диоксановых



комплексов катионов, т.к. диоксан способен координироваться с катионами за счет своих кислородных атомов. Энергия дипольного взаимодействия катион – растворитель для воды не является более отрицательной, чем для диоксана, однако при сольватации анионов с образованием водородной связи роль диоксана является подчиненной. С увеличением содержания диоксана в смеси растворителей водные ассоциаты постепенно распадаются, что приводит к увеличению концентрации мономерной воды, обладающей высокой координирующей способностью. Для водно-органических смесей уменьшение концентрации воды в общем случае сопровождается разрушением водных ассоциатов, т.е. образованием более мелких частиц, приводящим к освобождению мономерной воды, однако этот процесс не связан с усилением донорных свойств воды в любой системе. Например, в водно-ацетонитрильной среде нарушение структуры воды как следствие увеличения содержания органического растворителя не связано с увеличением степени сольватации протона. Сольватация в смесях растворителей осложняется еще и тем, что в дополнение к исходным сольватам, образованным компонентами исходного растворителя, одновременно образуются и смешанные сольваты, содержащие оба растворителя. В системах с низкой диэлектрической проницаемостью ион металла может оказаться способным удерживать в своей первой координационной сфере и молекулы растворителей двух типов, и анион: так, в метанол-диметилформамидной смеси ион никеля(II) наиболее прочно координирует две молекулы ДМФ, а занятие других координационных мест происходит пропорционально содержанию растворителей в исходном растворе; в смеси ДМФ и ДМС йодид ртути(II) образует сме-

шанные сольваты с участием обоих растворителей, а в системе ДМФ – вода образуются смешанные сольваты состава  $\text{HgI}_2 - \text{ДМФ} - \text{H}_2\text{O}$ .

В смесях «вода – органический растворитель» увеличение концентрации органического компонента обычно сопровождается повышением устойчивости комплекса. В системах, имеющих сильно сольватированный водой лиганд, определенное уменьшение активности воды сопровождается уменьшением степени сольватации лиганда, что приводит к более высокой устойчивости комплекса. В смесях же растворителей, в которых органический компонент также координирован, более высокая устойчивость системы может быть обусловлена более низкой устойчивостью конечного комплекса (сравнительно с аквакомплексом). В системах, где органический растворитель образует более устойчивые сольватные комплексы с ионом металла (по сравнению с водой), увеличение концентрации органического компонента в смеси растворителей будет вызывать понижение устойчивости комплексного соединения. Подобным же образом в системах с органическим растворителем, сольватирующим лиганд более сильно по сравнению с водой, увеличение содержания органического компонента будет благоприятствовать равновесию диссоциации, а следовательно, и уменьшению устойчивости комплекса.

Диэлектрическая проницаемость многих органических растворителей, смешивающихся с водой, значительно ниже, чем у воды, поэтому увеличение концентрации органического компонента в смеси вызывает определенное уменьшение диэлектрической проницаемости раствора; ассоциация же заряженных частиц способствует их электростатическому взаи-

модействию и, следовательно, увеличению устойчивости комплексного соединения. Тем не менее, устойчивость комплексов не связана однозначно с изменением диэлектрической проницаемости. Например, значения констант устойчивости комплексов ряда металлов обычно уменьшаются в следующем ряду: диоксан > ацетонитрил > метанол > вода, однако диоксан, имеющий самую низкую диэлектрическую проницаемость, оказывает самое большое стабилизирующее влияние, а вода, имеющая самую высокую проницаемость, оказывает наименьшее стабилизирующее действие. Ацетонитрил предшествует метанолу в рядах, составленных по величине влияния растворителя, хотя диэлектрическая проницаемость ацетонитрила существенно выше.

В большинстве исследований равновесий комплексообразования в смесях растворителей выбор растворителя определяется взаимной растворимостью всех компонентов системы. Выбор типа растворителей в смеси определяется тем, чтобы одним из компонентов была вода, а другим – органический растворитель, способствующий увеличению растворимости комплекса. Приготовление таких смесей растворителей можно рассматривать как разбавление водных растворов органическими растворителями, смешивающимися с водой, что вызывает сдвиг равновесий «ассоциация – диссоциация». Причинами такого сдвига, как упоминалось выше, могут быть возникающие новые равновесия сольватации, нарушение структурного состояния воды, уменьшение активности воды, вызывающее понижение концентрации и устойчивости аквакомплексов, изменение диэлектрических свойств среды, приводящее к изменению коэффициентов активности в равновесиях, и т.д.

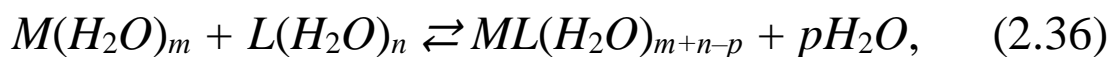
При сольватации ионов электролита бинарными системами смешанных растворителей по причине предпочтительной сольватации ионов одним из компонентов возможно проявление селективной сольватации, характеризуемой несоответствием состава смешанного растворителя составу сольватных оболочек. Основное проявление селективной сольватации следует ожидать в первой сольватной оболочке. В бинарной системе растворителей в первой сольватной оболочке иона преобладает тот компонент растворителя, в котором изменение энергии Гиббса при сольватации имеет более отрицательное значение. Ближняя сольватация при этом тесным образом связана с комплексообразованием. Сходство этих процессов проявляется в определенной координации (координационные числа, стереохимия ближнего окружения) и аналогичной природе межчастичных взаимодействий. На основании этих фактов предложен ряд подходов к трактовке влияния смешанных растворителей на термодинамику химических реакций, которые проанализированы в [37]. Выдвигая на первый план химическое взаимодействие «растворенное вещество – растворитель» на основании той или иной модели сольватации в смешанных растворителях, данные подходы осуществляют переход от абсолютных значений термодинамических функций к константам равновесия, включающим концентрацию растворителя как *реагента* в законе действующих масс. Предполагается, что в смешанных водно-органических растворителях с высоким содержанием воды реагентами координирована только вода, в то время как органический соразтворитель является разбавителем и его функция сводится лишь к изменению равновесной концентрации воды, при этом для

интерпретации закономерностей в изменении констант равновесия комплексообразования:



$$K_c = \frac{[ML]}{([M] \cdot [L])} \quad (2.35)$$

в смешанных водно-органических растворителях равновесие (2.34) представляют в виде:



для которого:

$$K^* = \frac{[ML(H_2O)_{m+n-p}] \cdot [H_2O]^p}{[M(H_2O)_m] \cdot [L(H_2O)_n]} = K_c \cdot [H_2O]^p. \quad (2.37)$$

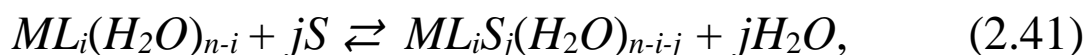
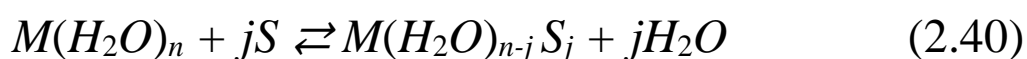
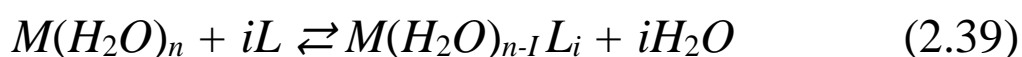
В качестве основного критерия реализации данной ситуации используется линейная зависимость:

$$\lg K_{cm} = \lg K_{H_2O} + p \lg(C_{H_2O}), \quad (2.38)$$

где  $K_{cm}$  – константа устойчивости комплексного соединения в смешанном растворителе;  $K_{H_2O}$  – константа устойчивости комплекса в воде;  $C_{H_2O}$  – концентрация воды в смешанном растворителе.

Рассчитанные с учетом уравнения (2.38) значения констант равновесия (2.37) оказываются независимыми от состава растворителя. Следует отметить, что зависимость (2.38)

действительно наблюдается для целого ряда равновесий комплексообразования кислотно-основных взаимодействий, при этом предполагается, что отношение коэффициентов активности реагентов, входящих в термодинамическую константу равновесия, постоянно либо изменяется пропорционально концентрации воды в смешанном растворителе. Несмотря на значительное число положительных примеров, описание влияния бинарных систем растворителей с позиций «реагент – разбавитель» оказалось ограниченным при широком использовании. Так, например, сложно объяснить разные углы наклона кривых, описываемых уравнением (2.38), при смене соразтворителя, что наблюдается для целого ряда систем. Преодоление указанных трудностей возможно при отказе от представления функций органического соразтворителя только как разбавителя воды. Для этого равновесие (2.34) представляется в виде совокупности ступенчатых равновесий с соответствующими константами:



где  $i = 1, \dots, n$  и  $j = 1, \dots, n-i$ . На основании закона действующих масс для равновесий (2.34), (2.39) – (2.41) устанавливается связь, в которой учитывается отношение равновесных концентраций соразтворителя и воды. Такой подход можно проиллюстрировать на примере влияния водно-органических растворителей на устойчивость моноаммиачных комплексов

никеля(II): так, в водно-диметилформаamidных смесях эти данные адекватно описываются моделью, учитывающей представленность в материальном балансе следующих химических форм:  $\text{H}_2\text{O}$ , ДМФ,  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ДМФ}]^{2+}$ . На основе данных представлений можно дифференцировать роль растворителя и представить его не только как среду, обладающую набором макроскопических свойств ( $\epsilon$ ,  $d$ ,  $\eta$  и др.), но и как химический реагент-участник процесса комплексообразования.

В целом, влияние растворителя на устойчивость комплексов, образующихся в системе, следует рассматривать с учетом всех действующих факторов, уделяя особое внимание процессам сольватации ионов металлов каждым из компонентов МОРС.

### ***2.3. Физико-химические свойства органических растворителей, применяемых в вольтамперометрии металлов***

Многолетний опыт исследователей по применению органических растворителей в неорганической электрохимии, в т.ч. в вольтамперометрии металлов, свидетельствует о том, что идеального растворителя не существует, однако имеются определенные физические и химические свойства, которые должны учитываться при выборе растворителя. Эти свойства могут широко изменяться при переходе от одного соединения к другому; для какого-то частного случая определенный растворитель может оказаться намного более подходящим, чем другие. Поскольку электрохимические измерения возможны при наличии электролитической проводимости, важнейшей

характеристикой растворителя является его диэлектрическая постоянная. Как уже отмечалось выше, большинство органических растворителей имеют более низкую по сравнению с водой ( $\sim 80$ ) диэлектрическую постоянную и поэтому хуже растворяют неорганические соли. Исключение составляют некоторые N-замещенные амиды, диэлектрические постоянные которых больше 100. В общем случае, во избежание экспериментальных осложнений необходимы растворители с диэлектрическими постоянными  $> 10$ . Растворители с более низкими диэлектрическими постоянными также могут быть использованы, но для достижения приемлемой проводимости раствора требуется довольно высокая концентрация фонового электролита.

Область температур, в которой применяемые растворители находятся в жидком состоянии, изменяется в весьма широких пределах; обычно выбирают соединения, находящиеся в жидком состоянии при комнатных температурах. Однако в ряде случаев приходится пренебрегать соображениями удобства и использовать растворители, необходимые для достижения тех или иных параметров среды, например, сульфолан, имеющий высокую температуру плавления. Удобнее работать с растворителями, имеющими также низкое давление паров при рабочих температурах, что исключает необходимость принимать меры, предотвращающие потерю растворителя за счет испарения. По вязкости растворители могут различаться между собой примерно на порядок величины. Использование растворителей с низкой вязкостью удобно для обеспечения быстрого транспорта реагирующих частиц к электроду, однако в вольтамперометрических измерениях массоперенос диффузией легче поддерживать в более вязких средах.



По запаху и токсичности органические растворители очень сильно различаются между собой, хотя при работе с закрытыми системами эти свойства могут не иметь большого значения, тем не менее индивидуальные средства защиты и защитное оборудование, облегчающие безопасную работу с растворителями, должны быть доступны в научно-исследовательских и заводских лабораториях всему персоналу, проводящему работы с применением таких растворителей.

Другой важный фактор, который необходимо учитывать при выборе подходящего растворителя – это растворимость в нем веществ, используемых для приготовления исследуемых растворов. Исследуемое вещество должно быть растворимо в количестве, по крайней мере,  $10^{-4}$  моль/л, а концентрация фонового электролита должна быть, по меньшей мере, 0,05 М. Сольватирующая способность растворителей по отношению к катионам уменьшается в ряду: пиридин > диметилсульфоксид > диметилформамид  $\cong$  вода > ацетон  $\cong$  пропиленкарбонат  $\cong$  ацетонитрил > сульфолан > нитрометан > нитробензол > дихлорметан, что необходимо учитывать при оценке растворимости тех или иных неорганических солей (см. приложение 3). Во всех растворителях в качестве фоновых электролитов пригодны перхлораты тетраалкиламмония, перхлорат натрия можно использовать как фоновый электролит в сульфолане и растворителях с большей сольватирующей способностью.

Органические растворители со значениями донорных чисел от 10 до 15 можно отнести к растворителям, способным образовывать комплексные сольваты, а с  $DN > 20$  – к реагентам, обладающим высокой сольватирующей способностью и имеющим достаточно большие координационные возможности для образования комплексов с ионами металлов за счет

электронных пар азота, кислорода и серы. Такие органические растворители находят применение в вольтамперометрии металлокаатионов как сольватационные агенты смешанных минерально-органических растворителей, обеспечивающих селективность электровосстановления комплексных форм металлокаатионов разного состава, образующихся в объеме раствора и разряжающихся на электроде. Ниже приведены основные физико-химические характеристики данных органических растворителей, а также сведения о методических приемах их очистки от примесей [16] (см. также приложения 1, 2). Более подробно описаны химические свойства диметилсульфоксида, имеющего ряд преимуществ по сравнению с другими растворителями, применяемыми в вольтамперометрии и электрохимии:

- **ацетон,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$**  – бесцветная подвижная летучая жидкость с характерным резким запахом, является апротонным диполярным растворителем, находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур и имеет достаточно высокую диэлектрическую постоянную, хорошо смешивается с водой и органическими растворителями. При комнатной температуре характеризуется высоким давлением паров и низкой вязкостью, с ним можно работать в относительно широкой области катодных и анодных потенциалов. Ацетон имеет склонность к полимеризации, которая катализируется как кислотами, так и основаниями, что ограничивает его применение при проведении реакций, в которых образуются кислые или основные продукты. Является хорошим растворителем для многих органических соединений, а также некоторых неорганических продуктов, его можно использовать в вольт-

амперометрии всех щелочных металлов, магния, редкоземельных элементов при использовании в качестве фоновых электролитов растворов перхлората тетраэтиламмония (ПТЭА), лития, натрия. В качестве электрода сравнения в среде ацетона можно использовать водный насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.). Оценка границы стабильности ацетоновых растворов в катодной области дает значение  $E_k = -2,46$  В относительно нас.к.э. (ПТЭА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +1,6$  В ( $\text{NaClO}_4$ , Pt). Коммерческий ацетон имеет достаточно высокую чистоту, однако ее дальнейшее повышение весьма затруднительно, особенно в отношении содержания воды, для удаления следов которой рекомендовано использовать перколяцию через молекулярные сита.

- **ацетонитрил,  $\text{CH}_3\text{CN}$**  – бесцветная подвижная жидкость со слабым эфирным запахом, является апротонным дипольным растворителем, находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур, хорошо смешивается с водой, органическими растворителями, является эффективным растворителем для многих полярных и ионных органических соединений, а также ряда неорганических солей (за исключением насыщенных углеводородов, хлорида и сульфата натрия). Растворы ацетонитрила обладают достаточно высокой проводимостью. В качестве фоновых электролитов в ацетонитриле применяют перхлораты натрия и лития (хлорид лития растворим до концентрации 0,025 М), а также минеральные кислоты, при этом до концентрации 0,1 М в нем растворимы следующие соединения: хлорид тетраметиламмония (ХТМА), бромид тетраэтиламмония (БТЭА), йодид тетрапропилаmmo-

ния (ИТПА), йодид тетрабутиламмония (ИТБА), тетрафторбораты ТЭА, ТБА и тетраизоамиламмония. При работе в ацетонитриле наиболее широко используется нас.к.э., соединяемый с исследуемым раствором с помощью различного рода солевых мостиков. Оценки границ стабильности ацетоновых растворов в катодной области дают предельное значение  $E_k = -2,8$  В относительно нас.к.э. (ПТЭА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +1,8$  В ( $\text{NaClO}_4$ , Pt). В качестве примесей в ацетонитриле могут присутствовать вода, ненасыщенные нитрилы, ацетамид, ацетат аммония, уксусная кислота, альдегиды, амины и аммиак. Очистку от примесей обычно проводят повторной перегонкой с пятиокисью фосфора.

- **глицерин,  $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHOH}$**  – бесцветная вязкая гигроскопичная жидкость без запаха, является протонным растворителем с Н–связью, находится в жидком состоянии при довольно высоких температурах, имеет высокую диэлектрическую постоянную. В качестве фонового электролита в глицериновых средах можно использовать хлорид лития, а в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод в виде полуэлемента «Ag/AgCl (нас.), 1 М HCl, глицерин». Для очистки глицерина применяют перегонку при 100-150 °С и давлении 3 мм.рт.ст.

- **диметилформамид,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$**  – бесцветная жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения – диметиламина, в чистом виде практически без запаха, является апротонным высокодипольным растворителем, находится в жидком состоянии в

удобной для работы области температур, имеет достаточно высокую диэлектрическую постоянную, хорошо смешивается с водой и большинством органических растворителей за исключением углеводов, растворяет большое число полярных и неполярных органических соединений, однако при высоких температурах неустойчив к действию сильных кислот и оснований, что приводит к гидролизу. Растворяет многие неорганические перхлораты, особенно щелочных и щелочноземельных металлов и хлористый литий, остальные хлориды растворимы умеренно; нитраты также растворимы, однако могут разлагаться. Благодаря наличию двух резонансных форм в диметилформамиде порядок связи  $C=O$  уменьшен, а  $C-N$  увеличен, что способствует прохождению реакций с полярным механизмом, таких как  $S_N2$  реакций. В качестве фоновых электролитов в средах диметилформамида можно использовать перхлорат натрия, хлорид лития, галогениды тетраалкиламмония, перхлораты и фторбораты тетраалкиламмония; БТЭА растворим до 0,1 М, ИТБА и ПТЭА более удобны, т.к. их растворы приготавливаются быстрее. При работе в диметилформамиде использование электродов сравнения на основе пары  $Hg/Hg^+$  осложнено медленным диспропорционированием  $Hg_2Cl_2$  в растворителе, однако в смешанных водно-диметилформамидных растворах можно использовать нас.к.э., соединенный с исследуемым раствором с помощью солевого мостика. Оценка границ стабильности растворов в катодной области дает предельное значение  $E_k = -3,0$  В относительно нас.к.э. (ПТБА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +1,6$  В ( $NaClO_4$ , Pt). Диметилформамид очищают вакуумной ректификацией, примеси воды и муравьиной кислоты удаляются перемешиванием или встряхи-

ванием с гидроксидом калия и последующей перегонкой над BaO или CaO.

- **диметилсульфоксид,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$**  – бесцветная жидкость без запаха (недостаточно чистый продукт имеет характерный запах диметилсульфида), является апротонным высокодипольным растворителем, имеет высокую диэлектрическую постоянную, хорошо смешивается с водой и органическими растворителями. В твердом состоянии ДМС представляет собой высокоассоциированное соединение  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_n$ , в жидком состоянии имеет цепочечную структуру. Диметилсульфоксид – универсальный растворитель для органических и неорганических соединений, достаточно устойчив к процессам окисления и восстановления, вследствие чего область рабочих потенциалов в нем довольно широка, хотя в анодной области уступает таковой для диметилформамида (оценка границ стабильности диметилсульфоксидных сред в катодной области дает предельное значение  $E_k = -3,0$  В относительно нас.к.э. (ПТБА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +0,7$  В ( $\text{NaClO}_4$ , Pt)). ДМС – очень полярная, ассоциированная жидкость, которая сильно сольватирует многие неорганические ионы. Галогениды, перхлораты, нитраты, тиоцианаты и некоторые другие соли щелочных металлов полностью диссоциируют в ДМС. С водой, кислотами и солями металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) он образует комплексы, например,  $[\text{Fe}(\text{ДМС})_6]^{3+}$ ,  $[\text{CoCl}_3(\text{ДМС})]^-$ ,  $[\text{CoCl}(\text{ДМС})_3]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{ДМС})_6]^{2+}$ . Протон в среде ДМС ассоциируется с двумя молекулами ДМС, образуя ассоциат состава  $[(\text{CH}_3)_2\text{SOH} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2]^+$ . При малых концентрациях воды в растворе образуется сольват ДМС :  $\text{H}_2\text{O} = 2 : 1$ , при высоком

содержании воды образуется сольват состава  $[(\text{CH}_3)_2\text{SOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ . Изменение соотношения ДМС :  $\text{H}_2\text{O}$  вследствие сольватации приводит к увеличению основности ДМС при высоком содержании воды. ДМС преимущественно проявляет основные свойства ( $\text{pK} = 0,9 \div 1,0$ ) и способен вступать в кислотно-основное взаимодействие с сильными кислотами, образуя соответствующие соли и может быть оттитрован как основание уксуснокислым раствором хлорной кислоты в среде уксусного ангидрида. По сравнению с протолитическими растворителями ДМС является относительно слабой кислотой; показатель константы автопротолиза достаточно высок и достигает 36. ДМС – наиболее широко распространенный нуклеофильный реагент, проявляющий себя в зависимости от природы партнера как слабое или относительно сильное основание, он играет роль лиганда при образовании сольватов или более прочных комплексных ионов с ионами металлов и выступает в качестве донора электронов. С ионами металлов ДМС реагирует двояким образом: через кислородные атомы он, как правило, образует комплексные соединения с координационным числом, равным шести  $[\text{Kt}(\text{ДМС})_6]^{n+}$ , а при образовании комплексов через серу – равным четырем, например  $[\text{Pd}(\text{ДМС})_4]^{2+}$ ; по способности вступать в реакции комплексообразования ДМС уступает только пиридину. Растворяющая способность ДМС достаточно высока, поэтому выбор фонового электролита менее ограничен, чем в других растворителях и в качестве такового можно использовать перхлораты натрия и калия, хлорид лития, нитрат и ацетат натрия, БТЭА, ПТБА, ИТБА, а также галогениды или перхлораты низших производных тетраалкил-аммония. В качестве электрода сравнения при работе в ди-

метилсульфоксидных растворах обычно используют нас.к.э. с соответствующими солевыми мостиками. Основными примесями в коммерческом ДМС реактивной чистоты являются диметилсульфид и вода. Эффективная очистка возможна при медленном замораживании примерно 80% объема емкости, удалении оставшейся жидкости от твердой фазы, ее последующем расплавлении, добавлении бензола (50 мл/л) и перегонке смеси.

- **диоксан,  $C_4H_8O_2$**  – бесцветная жидкость с эфирным запахом, является электронодонорным растворителем, хорошо смешивается с водой и органическими растворителями, имеет низкую диэлектрическую постоянную, поэтому применяется, как правило, в смесях с другими растворителями. В качестве фоновых электролитов для смесей диоксана с водой можно использовать 0,1 М растворы ИТБА, БТЭА, ПТЭА, а в качестве электрода сравнения – нас.к.э. Оценка границ стабильности растворов диоксана (96%) с водой дает значение катодного потенциала  $E_k = -2,3$  В относительно нас.к.э. (РКЭ). Очистка диоксана для вольтамперометрических измерений проводится путем длительного нагревания с обратным холодильником и последующей перегонки.

- **нитрометан,  $CH_3NO_2$**  – бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, является апротонным диполярным растворителем, смешивается с обычными органическими растворителями (за исключением предельных углеводородов), ограниченно растворим в воде (~ 10%), находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур, имеет высокую диэлектрическую постоянную. В качестве фоновых элек-



тролитов при работе с нитрометаном используют перхлораты лития и магния, соли тетраметил- и тетраэтиламмония, а также нитрат и йодид трибутилэтиламмония, а в качестве электрода сравнения – нас.к.э. с соответствующими солевыми мостиками. Оценка границ стабильности растворов нитрометана в катодной области дает предельное значение  $E_k = -2,6$  В относительно нас.к.э. ( $Mg(ClO_4)_2$ , Pt), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +2,2$  В ( $Mg(ClO_4)_2$ , Pt). Очистка нитрометана производится перегонкой при пониженном давлении с последующим фракционным вымораживанием, рекомендовано защищать растворитель от воздействия света.

- **пиридин,  $C_5H_5N$**  – бесцветная гигроскопичная жидкость с резким неприятным запахом, является ароматическим слабополярным растворителем, хорошо смешивается с водой и органическими растворителями, находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур. Это единственный ароматический растворитель, пригодный для электрохимических целей. Пиридин представляет собой достаточно сильное основание, способен образовывать с ионами металлов льюисовские кислоты, легко образует двойные соли и комплексные соединения, способен выступать в качестве сигма-донорного лиганда; для него характерны реакции ароматического нуклеофильного замещения, протекающие преимущественно по орто-пара положениям кольца. Несмотря на то, что пиридин имеет довольно низкую диэлектрическую постоянную, в нем растворяются многие соли. Для работы с пиридином можно использовать следующие фоновые электролиты: соли лития, ИТБА, БТЭА, БТПА, пикрат тетрабутиламмония, роданид калия, йодид натрия и др., а в качестве

электродов сравнения применяют серебряный либо нас.к.э. с солевым мостиком. Оценка границ стабильности растворов пиридина в катодной области дает предельное значение  $E_k = -2,3$  В относительно серебряного электрода (ИТБА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +1,4$  В (ПТЭА, графит). Пиридин реактивной чистоты вполне пригоден для электрохимических измерений. Дополнительная очистка предполагает фракционную перегонку после выдерживания над КОН.

- **сульфолан,  $C_4H_8SO_2$**  – бесцветное кристаллическое вещество без запаха, является апротонным высокодиполярным и высокополяризуемым растворителем, растворяется в воде, водном растворе аммиака, спиртах, тетрахлорметане, хлороформе, бензоле, диоксане, аминах; в алканах и нафтеновых углеводородах не растворяется и имеет относительно высокую диэлектрическую постоянную. Характеризуется низкой температурой плавления и поэтому может быть использован в электрохимических экспериментах при температурах, близких к  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В качестве фоновых электролитов при работе с сульфоланом можно использовать перхлораты лития, натрия, ПТЭА, а в качестве электродов сравнения – х.с.э. и нас.к.э. с соответствующими солевыми мостиками. Оценка границ стабильности растворов сульфолана в катодной области дает предельное значение  $E_k = -2,3$  В относительно х.с.э. (ПТЭА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +3,3$  В ( $NaClO_4$ , графит). Очистить сульфолан можно перегонкой в вакууме с твердым NaOH.

- **тетрагидрофуран,  $C_4H_8O$**  – бесцветная легколетучая жидкость с характерным «эфирным» запахом, является апротонным электронодонорным растворителем, хорошо смешивается с водой и органическими растворителями, имеет низкую диэлектрическую постоянную и находится в жидком состоянии при весьма низких температурах. В качестве фоновых электролитов для растворов тетрагидрофурана пригодны перхлорат лития, натрия, ИТБА, а в качестве электрода сравнения – серебряный электрод  $Ag/Ag^+$  в виде « $Ag/AgClO_4$  (нас.), 0,3 М  $LiClO_4$ ,  $C_4H_8O$ ». В смешанных водно-органических средах можно применять нас.к.э., соединенный с исследуемым раствором солевым мостиком. Оценка границ стабильности растворов тетрагидрофурана в катодной области дает предельное значение  $E_k = -3,6$  В относительно  $Ag/AgClO_4$  (ИТБА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a = +1,8$  В ( $LiClO_4$ , Pt). Для очистки ТГФ рекомендовано его нагревание с обратным холодильником над  $LiAlH_4$  с последующей фракционной перегонкой.

- **этанол,  $C_2H_5OH$**  – бесцветная легкоподвижная жидкость с характерным запахом, является растворителем с Н–связью, находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур, имеет довольно высокую диэлектрическую постоянную и похож по своим свойствам на воду. Неограниченно смешивается с водой, растворяется во многих органических растворителях. В качестве фоновых электролитов для работы с этанолом можно использовать широкий круг соединений: соли лития, натрия, калия, гидроксид калия, БТЭА, ИТЭА,  $NH_4Cl$ , а в качестве электрода сравнения – нас.к.э. с соответствующим солевым мостиком. Оценка границ ста-

бильности растворов этанола в катодной области дает предельное значение  $E_k = -2,2$  В относительно стационарного ртутного электрода (БТЭА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a$  близко к 0 ( $\text{NaClO}_4$ , Pt). Очистка этанола производится фракционной перегонкой после обработки металлическим магнием, предварительно активированным йодом.

- **этилендиамин,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$**  – бесцветная жидкость с запахом аммиака, является электронодонорным растворителем, хорошо растворяется в воде, этиловом спирте, ацетоне, ограничено в эфире, нерастворим в бензоле и других углеводородах. Несмотря на низкую диэлектрическую постоянную этилендиамин растворяет как органические, так и многие неорганические соединения, особенно перхлораты и нитраты. В качестве фоновых электролитов при работе с этилендиамином используют хлорид и перхлорат лития, нитрат натрия, ПТЭА, ИТПА, карбонат тетраэтиламмония (КТЭА), нитрат тетраэтиламмония (НТЭА), а в качестве электрода сравнения применяют нас.к.э. Оценка границ стабильности растворов этилендиамина в катодной области дает предельное значение  $E_k = -2,7$  В относительно нормального к.э. (НТЭА, РКЭ), а в анодной области соответствующее значение  $E_a$  относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  близко к 0,3 ( $\text{NaClO}_4$ , Pt). Этилендиамин очищают повторной перегонкой с обратным холодильником и перегонкой с натрием в токе водорода.

- **уксусная кислота,  $\text{CH}_3\text{COOH}$**  – бесцветная жидкость с характерным резким запахом, является растворителем с Н-связью, неограниченно смешивается с водой, спиртом,

эфиром, бензолом, хорошо растворяет многие органические и неорганические вещества, хотя имеет достаточно низкую диэлектрическую постоянную. В качестве фоновых электролитов при работе с уксусной кислотой применимы хлориды лития, калия, перхлораты натрия и магния, неорганические кислоты, ацетаты натрия и аммония, а в качестве электрода сравнения можно использовать нас.к.э. с соответствующими солевыми мостиками. Очищают уксусную кислоту перегонкой после нагревания с обратным холодильником над трехокисью хрома.

Применение смешанных растворителей расширяет сферу применения неводных сред в вольтамперометрии и прикладной электрохимии. Результаты изучения влияния физических и химических факторов на силу электролитов позволяют осуществлять целенаправленный подбор растворителя, обеспечивающий оптимизацию его состава для решения тех или иных научно-исследовательских либо практических задач. Смешанные минерально-органические растворители с высокой сольватирующей способностью имеют ряд преимуществ перед индивидуальными растворителями, одним из которых является более высокая растворяющая способность в отношении веществ, плохо растворимых в индивидуальных растворителях. Важно учитывать, что добавление того или иного количества воды к некоторым растворителям сильно изменяет растворимость многих веществ в них. МОРС препятствуют образованию осадков или эмульсий, образующихся в процессе взаимодействия реагирующих веществ в гомогенных системах, подбором соответствующих смесей растворителей можно изменять в желаемую сторону дифференцирующую способность среды, что важно для повышения степени селек-

тивности и точности вольтамперометрических определений, отличающихся универсальностью, низким пределом обнаружения и сравнительной простотой аппаратного оформления [38]. Применение МОРС в качестве фоновых сред позволяет оптимизировать такую важную характеристику как константу электролитической диссоциации веществ, при этом один из компонентов смешанного растворителя может быть сольватирующим агентом, доставляя системе энергию сольватации, необходимую для образования ионной пары, а другой определяет диэлектрическую проницаемость, достаточно высокую для распада ионной пары на свободные сольватированные ионы. Подбор компонентов смешанного растворителя позволяет обеспечивать направленную сольватацию, например, металлокатионов, участвующих в электрохимическом процессе, что может быть достигнуто сочетанием сольватоактивных растворителей с сольватоинертными. Изменение состава МОРС оказывает существенное влияние на протекание электродных процессов. Изменяя характер специфической сольватации и диэлектрическую проницаемость, можно изменить величину стандартного электродного потенциала, что очевидным образом скажется на последовательности проявления электроаналитических сигналов и разности потенциалов электровосстановления (электроокисления) аналитов.

#### ***2.4. Электрохимическая устойчивость минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью***

Одним из основных условий применения минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей спо-

способностью для вольтамперометрических исследований является их электрохимическая устойчивость, определяемая областью потенциалов, в пределах которой не протекают электрохимические реакции с участием компонентов МОРС, более строго – это область формирования фоновых вольтамперных кривых с токами, меньшими  $10 \text{ мкА/см}^2$  [39,40]. Многие органические растворители окисляются или восстанавливаются труднее воды, что обуславливает их стабильность в более широкой области потенциалов. При проведении вольтамперометрических измерений граничные величины потенциалов области электрохимической устойчивости раствора определяются, в основном, возможностью протекания реакций разряда катионов (анионов) фона и электрохимическим разложением самого растворителя. Электровосстановление органических растворителей происходит, как правило, при потенциалах более отрицательных, чем потенциалы, при которых восстанавливаются неорганические ионы.

Протяженность области электрохимической стабильности во многом зависит от природы МОРС. К примеру, разряд катионов фона ограничивает область отрицательных потенциалов. При вольтамперометрических измерениях соли натрия позволяют работать до потенциалов  $-1,95 \text{ В}$ , соли калия – до  $-2,00 \text{ В}$ , соли лития – до  $-2,10 \text{ В}$ , а тетраалкилзамещённые соли аммония – до  $-3,00 \text{ В}$  (нас.к.э.). Из обычно используемых фоновых электролитов для неводных сред в анодной области наиболее устойчив перхлорат-ион. Близкие по природе фоновые электролиты, как правило, обеспечивают электрохимическую стабильность в практически одинаковом интервале потенциалов. Протекание реакций разложения органической части МОРС определяется электрохимическими свойствами са-

мих растворителей. Амиды обычно не восстанавливаются на катоде, если они не содержат обширных  $\pi$ -электронных систем, способных принимать электроны, однако четвертичные соединения проявляют катодную активность, при этом образуются либо нейтральные радикалы, либо происходит восстановление протонов до водорода. Азотсодержащие гетероциклы, например, пиридин, реагирующие при довольно отрицательных потенциалах, в водных растворах не восстанавливаются, однако они способны вызывать каталитический разряд водорода. Сульфоксиды в неводных растворах восстанавливаются до соответствующих сульфидов в области потенциалов менее -2,0 В. В кислых водных растворах сульфоксиды дают катодные волны при менее отрицательных потенциалах, отвечающих каталитическому выделению водорода. При исследовании вольтамперометрических характеристик водных растворов диметилсульфоксида найдено [41], что на гладком платиновом электроде происходит восстановление воды до водорода и гидроксид-иона, а на вольтамперограмме фиксируется катодный пик в области потенциалов  $-1,5 \div -1,8$  В. При концентрации воды более 0,6 мол/л ток пика зависит от ее содержания в растворе. Исследование электрохимического поведения кислых растворов диалкил-, диарил- и алкиларилсульфоксидов показало [42-44], что они не восстанавливаются в водных средах, но, начиная от значений  $\text{pH} \leq 4$ , в их присутствии появляются каталитические волны водорода. Диметилсульфоксид в этих условиях электрохимически не активен. Кислород восстанавливается в растворах ДМС на фоне 0,1 мол/л перхлората тетраэтиламмония с образованием двух волн при  $E_{1/2} = -1,15$  и  $-2,50$  В соответственно [45]. Введение хлористоводородной кислоты сдвигает  $E_{1/2}$  первой волны до -



0,84 В и увеличивает ее высоту, а при концентрации кислоты 4 мол/л остается одна волна удвоенной высоты. В водных диметилсульфоксидсодержащих растворах хлористоводородной и азотной кислот [46] наблюдаются катодные максимумы тока в области потенциалов от -0,2 до -0,4 В (нас.к.э.), величины которых растут при изменении концентрации кислот от 1 до 6 мол/л, при этом деаэрирование растворов не влияет на характер вольтамперограмм. В серно- и фосфорнокислых водных растворах ДМС обнаружен пик при -0,6 В, исчезающий после деаэрации раствора аргоном. С увеличением концентрации кислот до 5-9 моль/л указанный пик не проявляется. Аналогичное катодное поведение наблюдается для кислых водных растворов диметилформамида (ДМФ) и пиридина (Py). Анодное поведение амидов, сульфоксидов, ряда гетероциклических соединений достаточно подробно описано в [4,13].

Большинство электрохимических измерений проводится на инертных или ртутных электродах и анодное растворение электрода в качестве причины предельного потенциала в положительной области стабильности минерально-органического электролита сводится, в основном, к растворению ртути. Анодно ртуть растворяется легко и использовать ее в качестве анода можно в большинстве органических растворителей до потенциала +1,0 В (нас.к.э.). Необходимо также отметить, что границы электрохимической стабильности электролита могут определяться присутствующими в растворе примесями.

В таблице 5 приведены величины граничных потенциалов, определяющих область электрохимической устойчивости

некоторых органических растворителей с высокой сольватирующей способностью.

Таблица 5

Области электрохимической устойчивости некоторых органических растворителей с высокой сольватирующей способностью

<i>№</i>	<i>Растворитель</i>	<i>Фоновый электролит</i>	<i>Рабочий электрод</i>	<i>Электрод сравнения</i>	<i>Область рабочих потенциалов, В</i>
1	Сульфолан	NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	ХСЭ	+1,2 ÷ -1,3
		ПТЭА	РКЭ	ХСЭ	+1,2 ÷ -2,3
2	Ацетонитрил	NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	нас.к.э.	+0,6 ÷ -1,7
		ПТЭА	РКЭ	нас.к.э.	+0,6 ÷ -2,8
3	Тетрагидрофуран	LiClO <sub>4</sub>	Pt	нас.к.э.	+0,5 ÷ -2,0
		ИТБА	Pt	ПСЭ	-0,8 ÷ -2,5
4	Диметилформамид	NaClO <sub>4</sub>	Hg	нас.к.э.	+0,5 ÷ -2,5
		ПТЭА	Hg	нас.к.э.	+0,5 ÷ -3,0
5	Диметилсульфоксид	NaClO <sub>4</sub>	Hg	нас.к.э.	+0,1 ÷ -1,9
		ПТЭА	Hg	нас.к.э.	+0,25 ÷ -2,8
6	Пиридин	LiClO <sub>4</sub>	РКЭ	СРЭ	— ÷ -1,77
		ИТБА	Hg	нас.к.э.	-0,6 ÷ -2,2

Таким образом, специфические свойства МОРС, связанные с высокой сольватирующей способностью, дифференцирующим действием, координационными возможностями и сравнительно высокой электрохимической устойчивостью позволяют рассматривать их в качестве перспективных фоновых сред в вольтамперометрии металлов.

### **3. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ЛИНЕЙНОЙ РАЗВЁРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОВ**

#### ***3.1. Общая характеристика метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала***

В арсенале электроаналитической химии особое место занимает вольтамперометрия, широкое применение которой в аналитической практике делает ее в настоящее время самым важным из методов электрохимического анализа [47]. Высокая чувствительность (предел обнаружения для некоторых элементов и органических соединений в инверсионной вольтамперометрии составляет  $10^{-5}$  мкг/мл и ниже), точность и селективность определения, сравнительная простота оборудования позволяют решать с помощью вольтамперометрии многие современные аналитические задачи.

Метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала как электрохимический метод анализа основан на изучении зависимостей «ток – потенциал», полученных в режиме наложения на рабочий электрод (например, ртутный капельный электрод – РКЭ) быстрой линейной развертки потенциала. Скорость сканирования потенциала ( $\nu$ ) может составлять при этом величины от сотых долей до целых вольт. Данные зависимости в вольтамперометрии – вольтамперограммы (в классической полярографии получают полярограммы; полярография представляет собой вид вольтамперометрии с использованием РКЭ) имеют вид кривой с максимумом (рисунок 1), величина которого ( $I_n$ ) является количественной, а по-

тенциал максимума тока ( $E_n$ ) – качественной характеристикой электровосстанавливающегося (окисляющегося) вещества (деполяризатора). Пикообразная форма вольтамперограммы объясняется эффектом обеднения приэлектродного слоя раствора в процессе массопереноса.

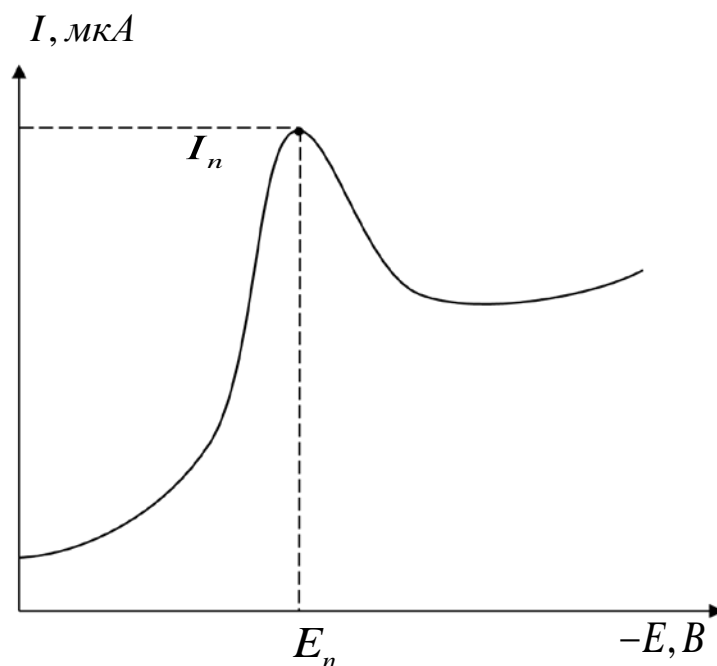


Рисунок 1 – Катодная вольтамперограмма

Метод вольтамперометрии с медленным наложением потенциала на микроэлектрод (в том числе, классическая полярография) способен дать достаточно полную характеристику электродного процесса и молекулярного состояния электролита. Из вольтамперограмм можно сделать заключение об обратимости (необратимости) электродного процесса, о наличии процессов комплексообразования в растворе, определить число электронов, принимающих участие в электродной реакции ( $n$ ), рассчитать нормальные потенциалы, коэффициенты диффузии, кинетические константы, а также коэффициенты ак-

тивности. Например, при анализе классической полярограммы определяют потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) как потенциал, при котором ток электродной реакции ( $i$ ) равен половине предельного тока ( $i_d$ ) и который для обратимых процессов с некоторым приближением можно считать стандартным электродным потенциалом:

$$E = E_{1/2} - b \ln (i/i_d - i). \quad (3.1)$$

Коэффициент  $b$  определяют из зависимости  $\lg [i/i_d - i] - E$  (представляющей для обратимых процессов прямую линию) как наклон, равный  $2,3RT/nF$ , что при 25 °С составляет 59,1/ $n$  мВ. Критерием обратимости может служить также разность между потенциалами в точках, для которых ток реакции составляет 1/4 и 3/4 диффузионного тока, равная  $[(RT/nF) \cdot \lg 9]$ , т.е. 56,3/ $n$  мВ.

Теория вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на РКЭ может быть применена для любого стационарного электрода, т.к. площадь поверхности РКЭ можно считать постоянной в последние 2/3 его жизни, когда происходит наложение потенциала с высокой скоростью развертки, обеспечивающей съемку вольтамперограммы за один цикл практически на стационарной поверхности ртутной капли. В аналитической практике такими стационарными электродами могут быть электроды из инертных металлов, а также на основе углеродных материалов (например, стеклоуглерод, пирографит, угольный пастовый электрод). В последнее время РКЭ практически не применяется в аналитических лабораториях в связи с тем, что жидкая ртуть токсична, а бурное развитие исследований в области создания твердотельных экологич-

гически чистых электрохимических сенсоров и модифицированных электродов позволили разработать новые эффективные электродные системы для аналитических целей. Если в какой-то точке на линейной развертке потенциала направление развертки заменить на обратное и потенциал вернуть к начальному значению, то продукт восстановления, полученный в ходе развертки в прямом направлении, в ходе развертки в обратном направлении может быть окислен, и будет получена циклическая вольтамперограмма с максимумами тока на катодной и анодной ветви. В аналитической работе циклическую вольтамперометрию используют не часто, т.к. первая катодная развертка в прямом направлении уже дает необходимые аналитические данные (высота пика является функцией концентрации), однако для описания механизма электродных реакций использование развертки в обратном направлении имеет важное значение. Пиковый ток ( $I_n$ ) вольтамперограммы соответствует высоте волны полярограммы и отличается от полярографического предельного тока тем, что является функцией скорости развертки потенциала. Величина потенциала пика отличается от значения потенциала полуволны на постоянную величину:

$$E_n = E_{1/2} - 1,1 RT/nF . \quad (3.2)$$

Можно пользоваться также соотношением между значением потенциала пика и потенциала полупика ( $E_{n/2}$ ):

$$E_n - E_{n/2} = -1,857 RT/\alpha nF, \quad (3.3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса катодного процесса.

Пространственное расположение пиков катодного и анодного процессов на циклической вольтамперограмме позволяет судить об обратимости электродного процесса. Количественная теория интерпретации кривых «ток – напряжение» для обратимых и квазиобратимых электродных процессов оперирует временными зависимостями тока пика для электродных процессов, контролируемых диффузией, переносом заряда, а также одновременно обоими параметрами, позволяющими определять константы скорости катодного и анодного процессов, коэффициенты переноса, коэффициенты диффузии разряжающихся ионов. Зависимость величин потенциалов пика и полупика от скорости наложения поляризующего напряжения в случае протекания катодного процесса, контролируемого переносом заряда, описывается уравнением:

$$(E_{n/2})_2 - (E_{n/2})_1 = (E_n)_2 - (E_n)_1 = (RT/\alpha nF) \ln(v_1/v_2)^{1/2}, \quad (3.4)$$

где  $(E_n)_1$ ,  $(E_{n/2})_1$ ,  $(E_n)_2$ ,  $(E_{n/2})_2$  – значения потенциалов пика и полупика, полученные при двух скоростях развертки  $v_1$  и  $v_2$ . Выражение (3.4), как и выражение (3.3), может быть использовано для определения коэффициента  $\alpha$ . Для определения константы скорости электродного процесса служит уравнение тока у основания катодной волны ( $I < 10\% I_n$ ):

$$I_{i \rightarrow 0} = nFAC_0k_{sh} \exp[(-\alpha nF/RT)(E - E_1)], \quad (3.5)$$

где  $A$  – площадь поверхности электрода,  $C_0$  – объемная концентрация иона металла,  $k_{sh}$  – стандартная константа скорости электронного переноса,  $E$  – потенциал катода по отношению к электроду сравнения,  $E_1$  – потенциал начала развертки. Как видно из приведенных выражений, ток процесса зависит не

только от концентрации деполяризатора, но и от числа электронов, участвующих в электродной реакции, от площади поверхности рабочего электрода, от коэффициента диффузии ионов деполяризатора в растворе и от скорости развертки. Установление характера электродного процесса играет важную роль в получении и интерпретации данных, имеющих практическое значение для химика-аналитика [38].

### ***3.2. Процессы с обратимым переносом заряда***

Процесс обратимого восстановления на плоском электроде можно представить следующей общей схемой:



при этом  $A$  и  $B$  растворимы в фоновом электролите. Граничные условия для вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала можно записать, используя выражение для нестационарной диффузии, следующим образом:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}, \quad (3.8)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  в растворе,  $D_A$  и  $D_B$  – коэффициенты диффузии,  $t$  – время электролиза,  $x$  – расстояние от электрода.



При  $t = 0$  и  $x \geq 0$ :

$$(C_{x,t})_A = C_A; \quad (C_{x,t})_B = C_B \approx 0. \quad (3.9)$$

При  $t \geq 0$  и  $x \rightarrow \infty$ :

$$(C_{x,t})_A \rightarrow C_A; \quad (C_{x,t})_B \rightarrow 0. \quad (3.10)$$

При  $t > 0$  и  $x = 0$ :

$$D_A \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = -D_B \left( \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) = \frac{I}{nFA} \quad (3.11)$$

$$\frac{C_A}{C_B} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right], \quad (3.12)$$

где  $(C_{x,t})_A$  и  $(C_{x,t})_B$  – концентрации диффундирующих веществ  $A$  и  $B$  на расстояние  $x$  от электрода за время  $t$ ,  $I$  – значение тока,  $E$  – потенциал электрода.

Уравнение (3.12) применимо только для случая (3.6), а не для любой обратимой системы. Так, для реакций  $A + ne^- \rightleftharpoons B(Hg)$  и  $A + B + ne^- \rightleftharpoons C$  будут получаться другие результаты.

К первой прямой вольтамперометрической развертке относится следующее уравнение:

$$E = E_i - vt \quad 0 < t \leq t_s, \quad (3.13)$$

а к циклической вольтамперометрии соотношение:

$$E = E_i - 2vt_s + vt \quad t_s \leq t, \quad (3.14)$$

где  $E_i$  – начальный потенциал,  $v$  – скорость развертки,  $t$  – время, прошедшее с начала развертки,  $t_s$  – момент изменения направления развертки потенциала. В общем:

$$I_{обр.} = nFAC_A \sqrt{\pi a D_A} \cdot f(\chi), \quad (3.15)$$

где  $A$  – поверхность электрода,  $a = nFv/RT$ ,  $f(\chi)$  – вычисляемая функция. При потенциале пика  $E_n$  величина  $f(\chi)$  имеет максимальное значение и  $I_{обр.} = (I_n)_{обр.}$ :

$$(I_n)_{обр.} = k' n^{3/2} A D_A^{1/2} C_A v^{1/2}, \quad (3.16)$$

где  $k'$  – константа при постоянном  $t$ . Значение потенциала пика не зависит от скорости развертки. В циклической вольтамперометрии для оценки степени обратимости электродного процесса удобно пользоваться соотношением, связывающим значения потенциалов катодного ( $E_n^k$ ) и анодного ( $E_n^a$ ) пиков тока:

$$E_n^k - E_n^a = 2(1,11RT/nF) \quad (3.17)$$

или  $57/n$  мВ при  $25^\circ\text{C}$ , что является очевидным дополнением к равенству при этом высот катодного и анодного пиков тока.

### ***3.3. Процессы с необратимым переносом заряда***

В рамках вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала обратимость означает, что стандартная константа скорости электронного переноса ( $k_{sh}$ ) достаточно велика по сравнению со скоростью развертки и уравнение (3.7) в пределах ошибки эксперимента справедливо. При скоростях раз-

вертки, которые обычно используются в аналитической работе, а именно от 0,05 до 1 В/с, можно считать соответствующими необратимости электродного процесса значения  $k_{sh} \leq 5 \cdot 10^{-5}$  см/с, значения в области от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  см/с – соответствуют квазиобратимому процессу, а значения  $k_{sh} \geq 2 \cdot 10^{-2}$  см/с – обратимому процессу.

Если значение  $k_{sh}$  достаточно мало по сравнению со скоростью развертки потенциала так, что поверхностные концентрации  $A$  и  $B$  не соответствуют уравнению Нернста, то в уравнения нужно вводить параметр  $\alpha$ , или коэффициент переноса, означающий долю потенциала, которая влияет на скорость электровосстановления, и  $k_{sh}$ . Тогда для полностью необратимого процесса можно записать:

$$I_{необр.} = n (\alpha n_{\alpha})^{1/2} A D_A^{1/2} v^{1/2} C_A f(\chi'), \quad (3.18)$$

где  $f(\chi')$  – функция для необратимого процесса, аналогичная функции  $f(\chi)$  в уравнении (3.10),  $n_{\alpha}$  – число электронов, переносимых в ходе скоростьопределяющей стадии и

$$(I_n)_{необр.} = k'' n (\alpha n_{\alpha})^{1/2} A D_A^{1/2} v^{1/2} C_A, \quad (3.19)$$

где  $k''$  – константа.

Для необратимого одноэлектронного процесса, когда  $n = n_{\alpha} = 1$ , а все остальные экспериментальные параметры остаются постоянными, можно показать, что:

$$(I_n)_{необр.}/(I_n)_{обр.} = 1,1 \alpha^{1/2}, \quad (3.20)$$

и если предположить, что  $\alpha = 0,5$ , то:

$$(I_n)_{необр.}/(I_n)_{обр.} = 0,77. \quad (3.21)$$

Следовательно, в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала  $I_n$ , если электродный процесс необратим, является функцией  $\alpha$ , поэтому в аналитической практике при работе с необратимыми электродными процессами важно соблюдать требование, чтобы анализируемый раствор был подобен стандартному раствору, по которому строилась калибровочная кривая, т.е. чтобы в обоих случаях  $k_{sh}$  и  $\alpha$  были одинаковыми.

Для полностью необратимого процесса зависимость  $E_n$  от  $\alpha$ ,  $k_{sh}$  и  $\nu$  описывается следующим уравнением:

$$E_n = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left( 0,780 + 0,5 \ln \frac{\alpha n_\alpha D_A F \nu}{RT} \right) - \ln k_{sh}, \quad (3.22)$$

поэтому обратимый и необратимый электродные процессы различить достаточно легко. В циклической вольтамперометрии разность потенциалов катодного и анодного пиков тока для квазиобратимого электродного процесса является функцией  $k_{sh}$  и  $\nu$ . При данной скорости развертки чем меньше  $k_{sh}$ , тем больше разность потенциалов пиков и наоборот. Несмотря на то, что значение  $(I_n)_{необр.}$  зависит от кинетики электродного процесса, уравнение (3.21) показывает, что чувствительность вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала от степени обратимости почти не зависит.

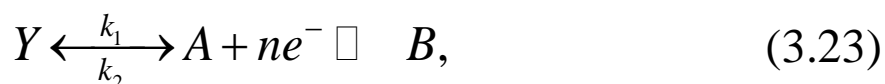
Таким образом, резюмируя вышесказанное, можно отметить, что соединения, реагирующие необратимо, достаточно легко определяются методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при условии, если приняты меры для

того, чтобы  $I_n$  и разность  $(E_n - E_{0,5})$  были такими же, как у стандартных растворов. Прямолинейность графика зависимости  $E_n$  от концентрации деполяризатора часто позволяет использовать метод стандартных добавок, не связанный с процедурой приготовления стандартных растворов. Однако, в связи с тем, что волны необратимого электровосстановления (окисления) могут быть растянутыми из-за зависимостей  $I_n$  и  $E_n$  от кинетики электродных процессов и снижающими точность измерений, использование обратимых систем в аналитической работе предпочтительнее, поэтому исследование степени обратимости электродного процесса необходимо рассматривать как одну из важнейших стадий при разработке методик вольтамперометрического определения веществ.

### ***3.4. Влияние сопряженных химических реакций и процессов адсорбции на характеристики вольтамперограмм***

Во многих случаях значения максимумов тока на вольтамперограммах частично или полностью определяются скоростью химических реакций образования электрохимически активного вещества в приэлектродном слое раствора, поэтому для оценки аналитического применения тех или иных электродных реакций необходимо знать природу тока. Это легко выполнимо для области предельного тока ( $I_l$ ) в условиях постоянноточковой вольтамперометрии, т.к. свойства кинетического и диффузионного токов различны.

Протекание предшествующей химической реакции (СЕ-механизм) можно представить следующей общей схемой:



где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции первого или псевдопервого порядка  $\text{с}^{-1}$  (в других случаях  $k_1$  и  $k_2$  могут иметь второй или более высокий порядок). Предельный ток электродного процесса, определяемый кинетикой химической реакции, будет зависеть от отношения равновесных концентраций  $Y$  и  $A$  в объеме раствора и величин  $k_1$  и  $k_2$ . В условиях, когда равновесная концентрация  $A$  и  $k_1$  будут малы, предельный ток будет чисто кинетическим, т.е.

$$I_l = I_k. \quad (3.24)$$

Если равновесная концентрация достаточно велика, то наблюдающееся значение максимума тока приблизительно будет равно сумме значений диффузионного тока (пропорционального концентрации  $A$ ) и кинетического тока, обусловленного превращением  $Y$  в  $A$  у поверхности электрода:

$$I_l = I_d + I_k. \quad (3.25)$$

В том случае, если превращение  $Y$  в  $A$  происходит со скоростью, определяемой диффузией, можно записать:

$$I_l = I_d. \quad (3.26)$$

Для среднего тока при реализации СЕ-механизма справедливо уравнение Коутецкого:

$$\frac{I_k}{I_d - I_k} = 0,886 \frac{k_1}{\sqrt{k_2}} \cdot t^{1/2}, \quad (3.27)$$

где  $I_d$  – диффузионный ток, который наблюдался бы в случае полного восстановления  $Y$ ,  $I_k$  – наблюдающийся кинетический ток. В случае, когда предельный ток является чисто кинетическим, т.е.  $I_k \ll I_d$  (токи средние):

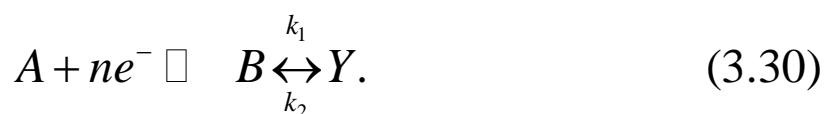
$$I_l = I_k = 0,493nD^{1/2} [Y] m^{2/3} t^{2/3} \frac{k_1}{\sqrt{k_2}}, \quad (3.28)$$

где  $m$  и  $t$  – характеристики РКЭ. Если справедливо уравнение (3.25), то:

$$\frac{I_l}{m^{2/3} t^{1/6}} = 0,607nD^{1/2} [A] + 0,493nD^{1/2} [Y] t^{1/6} \frac{k_1}{\sqrt{k_2}}. \quad (3.29)$$

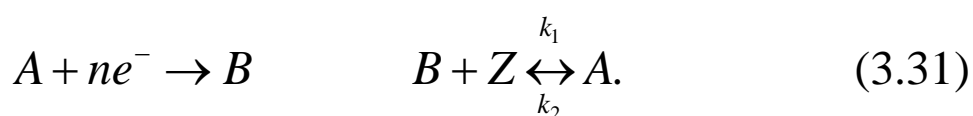
Из уравнений (3.28) и (3.29) видно, что для кинетических токов предельный ток может быть линейной функцией концентрации  $Y$ . Значения кинетических токов, обусловленных предшествующей химической реакцией, как правило, меньше диффузионных и зависят от условий эксперимента, которые оказывают влияние на  $k_1$  и  $k_2$  (температура, pH, ионная сила раствора), что необходимо учитывать при выполнении соответствующих аналитических определений.

ЕС-механизм, предполагающий протекание последующей химической реакции и согласно которому продукт электродного процесса реагирует с образованием электрохимически неактивных частиц, можно представить следующей общей схемой:



Протекание последующей химической реакции в вольт-амперометрии с линейной разверткой потенциала не оказывает существенного влияния на значение предельного тока, и он по-прежнему контролируется диффузией в соответствии со стадией  $A + ne^- \rightleftharpoons B$ . Аналитическое использование таких процессов дополнительных трудностей не вызывает, однако положение максимума тока на вольтамперограмме является функцией константы скорости  $k_1$ , и чем больше влияние последующей химической реакции, тем более положительным становится его потенциал.

В электродных процессах, осложненных каталитическим механизмом регенерации, исходное вещество регенерируется по химической реакции, протекающей вслед за первичной стадией переноса заряда, т.е. электрохимически активное вещество восстанавливается более одного раза, а исходное вещество появляется на поверхности электрода как в результате диффузии, так и химической стадии. В отличие от СЕ-механизма, когда  $I_l = I_k \ll I_d$ , или ЕС-механизма, когда  $I_l = I_d$ , при каталитическом механизме предельный ток  $I_{cat}$  часто значительно больше, чем  $I_d$ , а очень большой ток на единицу концентрации оправдывает аналитическое использование электродного процесса этого типа. Если катализатор находится в большом избытке, то скорость каталитической стадии можно выразить константой скорости псевдопервого порядка  $k_1[Z]_{x=0}$ . Это упрощает математическое описание каталитических волн типа:





В случае, если значение  $k_1[Z]_{x=0}$  мало, то окисляться будет лишь небольшое количество  $B$  и значение максимума тока будет равно значению диффузионного тока в отсутствие  $Z$ , однако по мере роста  $k_1[Z]_{x=0}$  химическая реакция будет генерировать больше восстанавливающегося вещества на поверхности электрода, чем диффундирует из объема раствора, поэтому  $I_{cat} \gg I_d$ . Средний каталитический ток описывается уравнением:

$$I_{cat} = 0,493nD^{1/2} [A]m^{2/3}t^{2/3} \left\{ (k_1 + k_2)[Z]_{x=0} \right\}^{1/2}. \quad (3.32)$$

Из уравнения (3.32) следует линейная зависимость  $I_{cat}$  от концентрации деполяризатора. В вольтамперометрической практике аналитических измерений часто приходится встречаться с каталитическими волнами водорода, которые получаются в результате смещения к менее отрицательным потенциалам необратимых катодных волн восстановления ионов водорода в присутствии катализатора. Такие волны используют для анализа многих неорганических и органических соединений, однако следует иметь ввиду, что при этом необходимо тщательно контролировать условия определения.

Для полного описания электродного процесса необходимо учитывать также влияние адсорбции либо образование пленок на поверхности электрода (например, нерастворимого продукта), которые могут изменять форму и положение максимумов тока, определять значение предельного тока и др. Если адсорбция влияет на токи, то возможны два варианта процесса, а именно: а) адсорбируется электрохимически активное вещество или продукт электродной реакции с образованием

отдельного адсорбционного максимума тока; б) адсорбируется какой-либо иной компонент раствора, который тем самым влияет на электродный процесс и может сдвигать, деформировать или раздваивать максимум. Данные явления можно трактовать как дополнительные детали в кинетике стадии переноса электрона и сопряженных химических реакций, которые следует учитывать при описании природы электрохимических процессов и выполнении вольтамперометрических измерений аналитического характера.

В таблице 6 приведены критерии для идентификации некоторых типов электродных процессов в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и в циклической вольтамперометрии [38].

Таблица 6

Зависимость  $I_n$  от скорости развертки и концентрации и  $E_n$  от скорости развертки для некоторых типов электродных процессов в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и в циклической вольтамперометрии

<b>Механизм</b>	<b>Вольтамперометрия с линейной разверткой</b>			<b>Циклическая ВА</b>
	зависимость $I_n$ от $\nu$	зависимость $I_n$ от $C$	зависимость $E_n$ от $\nu$	зависимость $I_{n,c}$ и $I_{n,a}$ от $\nu$
Обратимый $A + ne^- \rightleftharpoons B$	$I_n \sim \nu^{1/2}$	прямолинейная	$E_n$ не зависит от $\nu$	$I_{n,c}$ и $I_{n,a} \sim \nu$ $I_{n,a}/I_{n,c} = 1$ при всех $\nu$
Необратимый $A + ne^- \rightarrow B$	$I_n \sim \nu^{1/2}$	прямолинейная	с ростом $\nu$ $E_n$ становится более отрицательным	$I_{n,a}=0$ , $I_{n,c} \sim \nu^{1/2}$ , поэтому при всех $\nu$ $I_{n,a}/I_{n,c} = 0$

<p>ЕС</p> $A + ne^- \rightleftharpoons B \rightarrow C$	<p>с ростом <math>v</math> приближается к обратимому механизму</p>	<p>в общем, прямолинейная; <math>I_n/C</math> несколько больше, чем для обратимого случая</p>	<p><math>E_n</math> менее отрицателен, чем в обратимом случае; с ростом <math>v</math> <math>E_n</math> становится менее отрицательным</p>	<p>при низких скоростях развертки <math>I_{n,c} &gt; I_{n,a}</math>, с ростом <math>v</math> <math>I_{n,a} \rightarrow I_{n,c}</math> и <math>I_{n,a}/I_{n,c} \rightarrow 1</math></p>
<p>СЕ</p> $Y \rightarrow A + ne^- \rightleftharpoons B$	<p>с ростом <math>v</math> график зависимости <math>I_n/v^{1/2}</math> от <math>v</math> приближается к оси абсцисс</p>	<p>часто непрямолинейная, <math>I_n/C</math> меньше, чем в обратимом случае</p>	<p><math>E_n</math> с ростом <math>v</math> становится менее отрицательным</p>	<p>с ростом <math>v</math> <math>I_{n,a}/I_{n,c}</math> растет</p>
<p>Регенерация</p> $A + ne^- \rightleftharpoons B \rightarrow A$	<p>с ростом <math>v</math> приближается к обратимому механизму</p>	<p>часто непрямолинейная, <math>I_n/C</math> меньше, чем в обратимом случае</p>	<p><math>E_n</math> с ростом <math>v</math> становится менее отрицательным</p>	<p>при всех значениях <math>v</math> <math>I_{n,a}/I_{n,c} \approx 1</math></p>
<p>Адсорбция реагента</p> $A \rightleftharpoons A_{адс} + ne^- \rightleftharpoons B$	<p>с ростом <math>v</math> <math>I_n</math> увеличивается</p>	<p>непрямолинейная</p>	<p><math>E_n</math> с ростом <math>v</math> становится более отрицательным</p>	<p><math>I_{n,a}/I_{n,c} \leq 1</math> и приближается к 1 при низких скоростях развертки</p>
<p>Адсорбция продукта</p> $A + ne^- \rightleftharpoons B \rightleftharpoons B_{адс}$	<p>с ростом <math>v</math> <math>I_n</math> немного увеличивается</p>	<p>непрямолинейная</p>	<p><math>E_n</math> с ростом <math>v</math> становится менее отрицательным</p>	<p><math>I_{n,a}/I_{n,c} \geq 1</math> и приближается к 1 при низких скоростях развертки</p>

## **4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ** **В МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

### ***4.1. Роль реакционной среды в электрохимических процессах***

В изучении электрохимических процессов важную роль играет природа среды, в которой протекают электрохимические реакции (под средой в данном случае подразумевается растворитель (смесь растворителей) и фоновый электролит). Среда может влиять как на собственно электродную реакцию, так и на химические реакции, сопряженные с электронным переносом.

Во-первых, среда влияет на явления массопереноса. Это связано не только с вязкостью, которая определяет коэффициент диффузии. На диффузию ионов деполяризатора влияет также размер их сольватных оболочек и обмен сольватированных частиц (например, протон более подвижен в воде, чем в большинстве органических растворителей). Среда оказывает значительное влияние на явления в двойном электрическом слое (ДЭС), здесь необходимо отметить три основных момента. Емкость ДЭС не связана простым соотношением с диэлектрической постоянной в объеме раствора, что объясняется особенностями строения растворителя (ориентацией его молекул) вблизи электрода. Кроме того, адсорбция, которая осложняет интерпретацию результатов электрохимических измерений, реже встречается в органических растворителях, чем в воде, поскольку энергия, необходимая для замещения молекул растворителя молекулами растворенного вещества обычно выше в случае органических растворителей.

На строение ДЭС следует учитывать также влияние ионов фонового электролита.

Среда может изменить характеристики самого процесса электронного переноса, т.е. стандартный потенциал системы, константу скорости переноса заряда и коэффициент переноса. Для исследования изменения окислительно-восстановительного потенциала данной системы как функции среды обычно рассматривают изменение потенциала полуволны (примерно равного стандартному электродному потенциалу) для обратимых одноэлектронных систем. В этом случае необходимо убедиться, что полученная вольтамперная кривая соответствует процессу переноса электрона, не осложненного сопряженными химическими реакциями, а потенциал полуволны (например, для окисления соединения А до частицы А<sup>+</sup>) описывается уравнением [48]:

$$E_{1/2} = I + \Delta E_{\text{сольв.}} - \frac{T\Delta S}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f^+ D}{f D^+} + \text{const}, \quad (4.1)$$

где  $I$  – потенциал ионизации А в газообразном состоянии,  $\Delta E_{\text{сольв.}}$  – разность энергий сольватации частиц А<sup>+</sup> и А,  $\Delta S$  – изменение энтропии, сопровождающее реакцию,  $f$  и  $f^+$  – коэффициенты активности частиц А и А<sup>+</sup>,  $D$  и  $D^+$  – соответствующие коэффициенты диффузии. Замена растворителя может изменить все величины за исключением потенциала ионизации и наибольшее изменение при этом касается  $\Delta E_{\text{сольв.}}$ .

Физические и химические свойства среды оказывают существенное влияние на химические реакции, сопряженные с электронным переносом. Такие свойства растворителя, как

диэлектрическая постоянная, дипольный момент и способность образовывать водородные связи влияют на константы скорости и равновесия предшествующих собственно электродному процессу химических реакций, т.к. от них зависит сольватация и образование различных ассоциатов. В таблице 7 в общем виде охарактеризовано влияние среды, которое она может оказывать на электрохимический процесс.

Таблица 7

Влияние реакционной среды на электрохимические процессы

<i>Электродные процессы</i>	<i>Сопряженные химические реакции</i>
<i>Влияние физических свойств среды</i>	
Изменение строения двойного электрического слоя и его влияние на стандартный электродный потенциал, константу скорости переноса заряда и коэффициент переноса. Изменение адсорбции ионов фонового электролита, деполяризатора и его электрохимически активных форм.	Изменение диэлектрической постоянной и дипольного момента растворителя и его влияние на степень сольватации, образование комплексов и водородных связей, приводящее к изменению констант равновесия и скорости химических реакций.
<i>Влияние химических свойств среды</i>	
Изменение степени сольватации и ее влияние на стандартный электродный потенциал и константу скорости переноса заряда.	Изменение донорно-акцепторных свойств растворителя и его влияние на химические реакции образования электрохимически активных частиц.

#### ***4.2. Влияние МОРС на значения электродных потенциалов и характеристики вольтамперных кривых***

Исследование влияния растворителей на стандартные электродные потенциалы и ЭДС имеет важное значение для электроаналитической химии в связи с определением пара-

метров, позволяющих прогнозировать протекание электрохимических процессов, ответственных за формирование аналитического сигнала. Большой вклад в теорию влияния растворителя на характеристики электродных процессов внесли Фрумкин А.Н., Бродский А.И., Измайлов Н.А., Butler J.N., Marcus Y. и другие исследователи [49-55].

Общее уравнение, связывающее свойства металлов-электродов, а также энергетические характеристики взаимодействия ионов металлов и растворителя с величиной ЭДС, имеет вид [25]:

$$E = \left[ \left( \Delta G_{\text{суб.1}} + \Delta G_{\text{ион.1}} + \Delta G_{\text{сольв.1}} \right) - \left( \Delta G_{\text{суб.2}} + \Delta G_{\text{ион.2}} + \Delta G_{\text{сольв.2}} \right) \right] \cdot \frac{1}{zF}, \quad (4.2)$$

где  $\Delta G_{\text{суб.}}$  – свободная энергия атомизации 1 г-атома металла,  $\Delta G_{\text{ион.}}$  – свободная энергия ионизации 1 г-атома металла, отщепляющего  $z$ -электронов,  $\Delta G_{\text{сольв.}}$  – свободная энергия сольватации 1 г-иона металла (индексы 1 и 2 относятся к разным электродам гальванического элемента).  $\Delta G_{\text{суб.}}$  и  $\Delta G_{\text{ион.}}$  для данного гальванического элемента – величины постоянные и не связанные со свойствами растворителя, поэтому, считая, что активность ионов в растворе равна 1 (т.е.  $E=E^0$ ), можно записать:

$$E^0 = \text{const} + \left( \Delta G_{\text{сольв.1}} - \Delta G_{\text{сольв.2}} \right) \cdot \frac{1}{zF}, \quad (4.3)$$

где  $\text{const} = \left[ \left( \Delta G_{\text{суб.1}} - \Delta G_{\text{суб.2}} \right) + \left( \Delta G_{\text{ион.1}} - \Delta G_{\text{ион.2}} \right) \right] \cdot \frac{1}{zF}.$

Таким образом, уравнение ЭДС состоит из двух слагаемых – постоянного члена и члена, содержащего алгебраическую сумму свободных энергий сольватации потенциалопределяющих ионов:

$$E^0 = const + \sum \frac{\Delta G_{\text{сольв.}}}{zF}. \quad (4.4)$$

Зависимость  $E^0$  от свойств растворителя можно объяснить, представив процесс сольватации как ион-дипольное взаимодействие и выразив свободную энергию этого процесса соответствующим образом:

$$\Delta G_{\text{сольв.}} = \left[ \frac{z^2 e^2}{2r_{\text{Me}^{z+}}} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{n\mu ze}{r_{\text{Me}^{z+}}} \right] N_0, \quad (4.5)$$

где  $r_{\text{Me}^{z+}}$  – кристаллографический радиус иона металла,  $n$  – число сольватации,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\mu$  – дипольный момент многомерной молекулы,  $ze$  – заряд иона. С учетом уравнения (4.5) уравнение (4.4) может быть представлено в виде:

$$E^0 = const + \frac{ze}{2} \sum \frac{1}{r_{\text{Me}_i}} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \sum \frac{\Delta G_{\text{сольв.}}}{zF}. \quad (4.6)$$

Символ  $\sum$  в данном случае характеризует алгебраическую сумму сольватационных эффектов, связанных с ионами  $\text{Me}_1^{z_1+}$  и  $\text{Me}_1^{z_2+}$  в процессе:





Из уравнения (4.6) следует, что ЭДС данной цепи без переноса в различных растворителях изменяется постольку, поскольку изменяется суммарная энергия сольватация и диэлектрическая проницаемость среды. Для цепи с переносом уравнение (4.3.) запишется в виде:

$$E^0 = const + \frac{ze}{2} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\Delta G_{\text{сольв.1}} - \Delta G_{\text{сольв.2}}}{zF}. \quad (4.8)$$

Изменение ЭДС при переходе от воды к органическому растворителю  $S$  выразится уравнением:

$$E_{H_2O}^0 - E_S^0 = \frac{ze}{2} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon_S} - \frac{1}{\varepsilon_{H_2O}} \right) + \frac{\delta \Delta G_{\text{сольв.1}} - \delta \Delta G_{\text{сольв.2}}}{zF}, \quad (4.9)$$

где  $\delta \Delta G_{\text{сольв.}}$  – изменение свободной энергии сольватации при переходе от воды к растворителю  $S$ .

Очевидно, что стандартные электродные потенциалы должны подчиняться тем же зависимостям, что и значения  $E^0$ , т.е. формально описываться уравнениями (4.6), (4.8), (4.9). Данные о стандартных потенциалах, приводимые в литературе, в зависимости от метода их нахождения можно разделить на три основные группы. К первой относятся потенциалы, измеренные относительно стандартного водородного электрода в водном растворе [54], вторая группа – значения  $E^0$ , измеренные по отношению к стандартному водородному электроду в данном растворителе, потенциал которого принят

равным нулю [50], третья – шкала Измайлова [25], объединяющая водные и неводные растворы и основанная на учете суммарной энергии сольватации при переходе от одного растворителя к другому. Все три шкалы дают возможность оценить влияние физико-химических характеристик растворителя на значения стандартных электродных потенциалов. Чем выше значение донорного числа растворителя, тем в более отрицательной области находится стандартный потенциал данного электрода. На рисунке 2 приведена зависимость  $E^0$  некоторых электродов от значений донорных чисел растворителей.

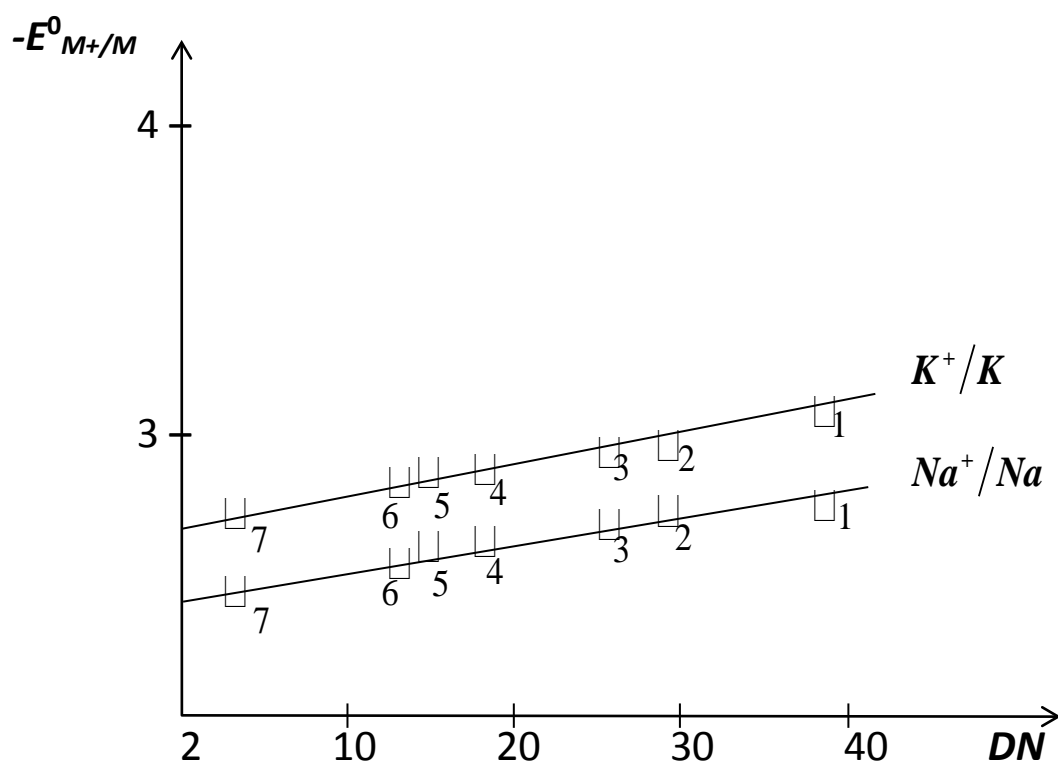


Рисунок 2 – Зависимость стандартных электродных потенциалов от донорного числа растворителя (1-гексаметилфосфотриамид, 2-диметилсульфоксид, 3-диметилформамид, 4-вода, 5-сульфофан, 6-ацетонитрил, 7-нитрометан)

Приведенная зависимость  $E^0 = f(DN)$  демонстрирует возможность управления величинами электродных потенциалов с помощью растворителей.

Как уже отмечалось в разделе 2.1, минерально-органические среды с высокой сольватирующей способностью оказывают существенное влияние на вольтамперометрические характеристики веществ, а использование органических растворителей как составной части МОРС расширяет возможности электрохимических методов анализа. В вольтамперометрии используют преимущественно дипольные апротонные растворители, отличающиеся хорошей растворяющей способностью в отношении как органических, так и неорганических соединений, достаточно широким диапазоном рабочих потенциалов и т.д. Среди указанной группы растворителей наибольшее практическое применение в вольтамперометрии получили диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил и некоторые другие.

Влияние МОРС на характеристики вольтамперных кривых обуславливается, в основном, изменением стандартных электродных потенциалов, механизма электрохимической реакции, образованием комплексных сольватов различного состава в зависимости от соотношения компонентов МОРС. В [56] приведены эмпирические зависимости потенциалов полуволн электровосстановления ряда ионов металлов от значения донорного числа растворителя, из которых видно (рисунок 3), что увеличение  $DN$  растворителей приводит к сдвигу  $E_{1/2}$  в область более отрицательных значений потенциалов.

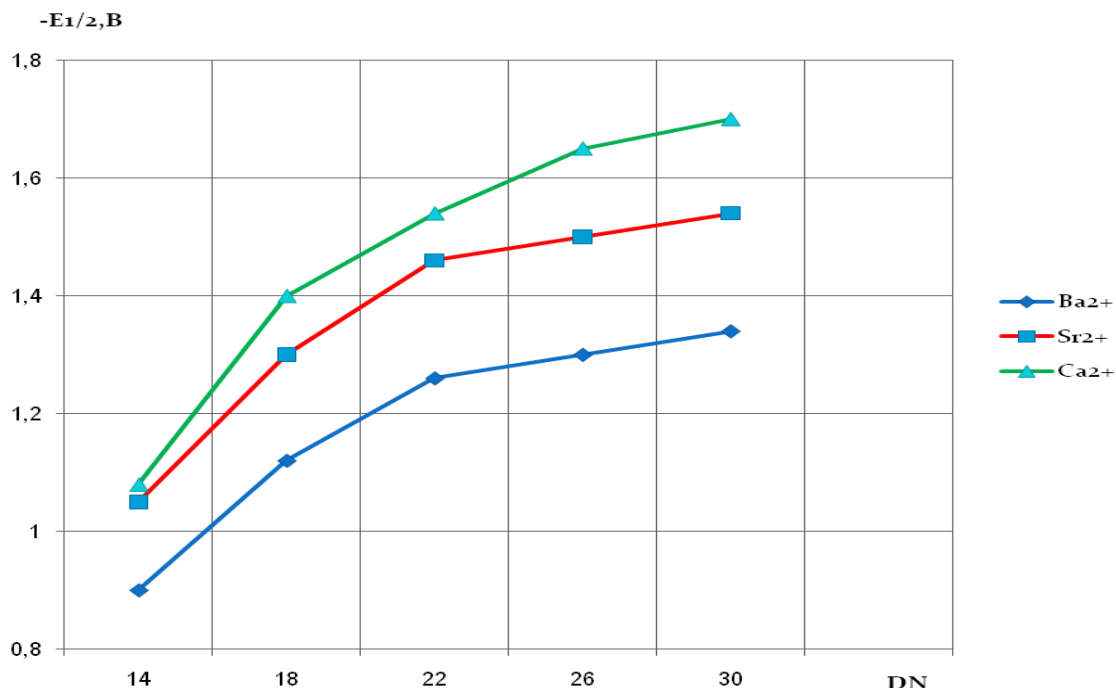


Рисунок 3 – Изменение потенциалов полуволн некоторых щелочноземельных металлов как функции  $DN$  растворителей

Изменение предельных токов деполяризаторов в зависимости от качественного и количественного состава МОРС является результатом сочетания ряда факторов. На основании анализа уравнения Ильковича [57]:

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C, \quad (4.10)$$

где  $i_d$  – диффузионный ток,  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции,  $D$  – коэффициент диффузии электрохимически активной частицы,  $C$  – концентрация деполяризатора (моль/мл),  $m^{2/3}\tau^{1/6}$  – характеристика РКЭ, можно сделать вывод о том, что замена воды на неводный растворитель может влиять на значение предельного тока за счет изменения величин всех членов правой части уравнения. Так, значение коэффициента диффузии зависит от степени

сольватации и вязкости среды, число электронов может изменяться при перемене растворителя, в частности, при замене протонных растворителей на апротонные, в среде которых стадии электродного процесса могут разделяться, и на вольт-амперограмме фиксируется несколько волн. Кроме того, изменение значения предельного тока может быть вызвано химическим взаимодействием восстанавливающегося (окисляющегося) на электроде вещества с растворителем, изменением рН среды, адсорбируемости на электроде деполяризатора и др. Не всегда остается постоянным и значение «активной» концентрации,  $C$ , ее изменение может быть связано с изменением степени диссоциации (ассоциации), с химическим взаимодействием деполяризатора и компонентов фона. Растворитель может оказывать каталитическое действие на электровосстановление (окисление) некоторых соединений, что также влияет на значение предельного тока. В целом, в зависимости от природы предельного тока его значение будет определяться влиянием растворителя на те или иные процессы, протекающие в растворе и на электроде.

#### ***4.3. Электроды сравнения для вольтамперометрических измерений в смешанных водно-органических растворителях***

При проведении вольтамперометрических измерений в среде МОРС существенную роль играет выбор электрода сравнения. К обычным требованиям, предъявляемым к электродам сравнения в водных растворах – стабильности потенциала во времени, возвращению к исходному состоянию после поляризации и подчинению уравнению Нернста – при ра-

боте с органическими растворителями добавляется еще несколько условий, среди которых важнейшее – отсутствие взаимодействия с растворителем и минимальная растворимость (для электродов II рода). Весьма часто в качестве электрода сравнения используется ртутное дно (дон.Hg), что позволяет уменьшить влияние загрязнителей, диффузионного потенциала и электросопротивления.

Для прецизионных измерений необходимо использовать 3-электродную ячейку. В литературе приведены достаточно полные данные по электродам сравнения для отдельных растворителей и неводных сред [58-60]. Особое внимание уделяется обратимым электродам, потенциал которых меняется в соответствии с уравнением Нернста при измерении концентрации определенных частиц в растворе. Это связано с возможностью использования таких электродов для определения термодинамических характеристик и с тем, что протекающие на их поверхности реакции обычно просты и хорошо известны. В качестве электродов сравнения используются различные электроды I и II рода как в исследуемом растворе, так и выносные. При исследовании катодных процессов с участием ионов металлов наибольшее применение нашли водный насыщенный каломельный и серебряный электроды. Применение выносных электродов целесообразно при сопоставлении поведения различных деполяризаторов в одном и той же растворителе. Возникновение скачка потенциала в месте соприкосновения водного и водноорганического или неводного растворов препятствует количественному сопоставлению поведения одно и того же деполяризатора в разных растворителях. В данном случае оправдано применение хлорсеребряного электрода, потенциал которого не зависит от состава среды,

поскольку активность потенциалопределяющего иона будет постоянной, если поместить данный электрод в насыщенный раствор соли с общим анионом. В целом, применению выносных (водных) электродов сравнения препятствует наличие жидкостного потенциала на границе вода-растворитель, часто неизвестной величины, и диффузия воды из электрода сравнения в исследуемый раствор. Жидкостные потенциалы для ряда органических растворителей известны, что же касается второго фактора, то проблема в какой-то мере решается применением специальных диафрагм, замедляющих проникновение через них воды и растворенных в ней солей. Наибольшее число измерений в вольтамперометрии металлов на фоне минерально-органических сред проведено с использованием *водного насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.)*, соединяемого с исследуемым раствором посредством соответствующего солевого мостика. Воспроизводимость потенциала нас.к.э. составляет  $\pm(2-3)$  мВ в постоянных ионных средах, используемых в вольтамперометрии, и  $\pm(10-20)$  мВ в растворах с изменяющимся составом. Использование нас.к.э. с водно-органическими растворами зависит от образования стабильного и воспроизводимого диффузионного потенциала. Для этого [16] стандартный солевой мостик «агар-агар – хлорид калия» погружают в стеклянную трубку, снабженную мелкопористым стеклянным фильтром, в которой содержится необходимое для электролитического контакта с гелем агар-агара количество фонового электролита. Раствор внутри трубки с фильтром устанавливается на более низком уровне, чем во внешнем сосуде с исследуемым раствором, таким образом, чтобы давление противодействовало переносу воды или хлорида калия через фильтр. Лучшие результаты дает со-

левой мостик из агар-агара и нитрата калия, для которого стабильность потенциала составляет несколько десятых милливольта.

В целом, электроды сравнения для проведения электрохимических измерений в неводных и смешанных водно-органических средах являются важной составной частью экспериментальной техники, используемой для исследования кинетики и механизма электродных реакций, во многих электроаналитических методах для определения концентраций неорганических и органических аналитов – полярографии, вольтамперометрии, кулонометрии, амперометрическом титровании и др.

#### ***4.4. Электрохимические реакции с участием металлокомплексов, образующихся в водных и смешанных водно-органических растворах***

Исследование кинетики и механизма электродных реакций металлокомплексов имеет важное практическое значение при разработке новых эффективных методов вольтамперометрического определения металлов в растворах сложного химического состава, в т.ч. на основе смешанных минерально-органических растворителей, компоненты которых являются одновременно лигандноактивными составляющими.

Электровосстановление комплексов сопровождается образованием атомов металла на поверхности электрода и высвобождением лигандов, образующих внутреннюю и внешнюю координационные сферы комплекса [61]. Уравнение обратимой электродной реакции с участием простых одноядерных комплексов  $MX_i$  можно записать в общем виде:





где  $i$  – число координированных ионом металла лигандов  $X$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ). В смешанных водно-органических растворах комплексы  $MX_i$  наряду с лигандами  $X$  содержат также молекулы растворителя  $S$  (воды или другого растворителя) и их общую химическую формулу можно записать в виде  $MX_i(S)_{n-i}$ , где  $n$  – координационное число комплекса, равное числу донорных атомов, непосредственно связанных с центральным ионом металла. Если в растворе присутствуют соизмеримые количества ионов металла, связанных с различным числом координированных лигандов, то общую концентрацию ионов металла-комплексобразователя,  $C_{M^{z+}}$ , можно выразить следующим образом:

$$C_{M^{z+}} = \sum_{i=0}^n [MX_i] = [M^{z+}] \sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i, \quad (4.12)$$

где  $\beta_i$  – общая концентрационная константа устойчивости комплекса  $MX_i$ , равная

$$\beta_i = [MX_i] / [M^{z+}][X]^i. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.12) справедливо в том случае, если между всеми комплексами в растворе и частицами, из которых они образуются, существует равновесие, при этом предполагается, что в растворе присутствует большой избыток фонового электролита, природа и концентрация которого оказывают влияние на константу устойчивости  $\beta_i$ . Общая концентрация

лиганда,  $C_X$ , складывается из концентрации свободного лиганда  $[X]$  и концентрации лиганда, связанного в комплексы:

$$C_X = [X] + \sum_{i=0}^n i [MX_i] = [X] + [M^{z+}] \sum_{i=0}^n i \beta_i [X]^i. \quad (4.14)$$

Равновесный потенциал амальгамного электрода можно выразить через концентрацию любого из присутствующих в растворе комплексов с помощью уравнения Нернста:

$$E = E_{MX_i/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[MX_i]}{[M][X]^i}, \quad (4.15)$$

где  $E^0$  – формальный потенциал системы  $MX_i/M$ ,  $[M]$  – концентрация атомов металла в амальгаме. Если  $i = 0$ , то уравнение (4.15) принимает вид:

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]}. \quad (4.16)$$

Подставив выражение для  $[M^{z+}]$  из уравнения (4.11) в (4.16), получим:

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \beta_i + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[MX_i]}{[M][X]^i}. \quad (4.17)$$

Из сопоставления уравнений (4.15) и (4.17) следует, что

$$E_{MX_i/M}^0 = E_{M^{z+}/M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \beta_i, \quad (4.18)$$

т.е. стандартный потенциал системы  $MX_i/M$  будет иметь тем большее отрицательное значение, чем больше значение общей константы устойчивости комплекса  $MX_i$ . Если известны концентрации  $[MX_i]$  и  $[X]$ , отвечающие определенному значению равновесного потенциала  $E$ , то по уравнению (4.15) можно рассчитать  $i$  и  $E_{MX_i/M}^0$ , а затем с помощью уравнения (4.18) – константу устойчивости  $\beta_i$ . Потенциал  $E_{M^{z+}/M}^0$  определяют в растворе, не содержащем лиганда  $X$ , когда  $C_{M^{z+}} = [M^{z+}]$ .

Уравнение, связывающее равновесный потенциал с общей концентрацией ионов металла в растворе получим, подставив выражение для  $[M^{z+}]$  из уравнения (4.12) в уравнение (4.16):

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{M^{z+}}}{[M]} - \frac{RT}{zF} \ln \sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i. \quad (4.19)$$

Уравнение (4.19) описывает равновесный потенциал амальгамы металла (при  $[M] = \text{const}$ ), находящейся в равновесии с одноядерными комплексами при ступенчатом комплексообразовании. Видно, что при  $[X] = \text{const}$  между  $E$  и  $\ln(C_{M^{z+}}/[M])$  должна существовать линейная зависимость с наклоном  $RT/zF$ , причем с увеличением  $[X]$  электродный потенциал будет смещаться в сторону более отрицательных значений. Если концентрация одного из существующих в растворе комплексов, например, высшего комплекса  $MX_n$ , намного превышает концентрации всех других комплексов, то под

знаком суммы в уравнении (4.19) можно ограничиться учетом лишь последнего слагаемого, тогда:

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \beta_n + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{M^{z+}}}{[M]} - n \frac{RT}{zF} \ln [X]. \quad (4.20)$$

Из уравнения (4.20) следует, что при наличии в растворе одного вида комплексов  $MX_n$  между  $E$  и  $\ln[X]$  должна существовать линейная зависимость с угловым коэффициентом  $-nRT/zF$ , из которого можно рассчитать число лигандов  $n$ . Если концентрация лиганда намного превосходит общую концентрацию металла, то связанным в комплексы лигандом можно пренебречь и считать  $[X] = C_x$ .

Из уравнения (4.20) также следует, что если в некотором интервале концентраций лиганда в растворе присутствует практически лишь один вид комплексов  $MX_i$  ( $C_{M^{z+}} \ll [MX_i]$ ), то между  $E$  и  $\ln[X]$  должна существовать линейная зависимость с наклоном  $-iRT/zF$ . Значение коэффициента  $\partial E / \partial \ln[X]$ , кратное  $iRT/zF$ , свидетельствует о присутствии в растворе одного вида комплексов  $MX_i$ . Линейные участки на кривых  $E - \ln[X]$ , отвечающие присутствию в растворе комплексов  $MX_i$  с  $i < n$ , наблюдаются достаточно редко, т.к. наряду с комплексами  $MX_i$  обычно присутствуют соизмеримые количества близких по составу комплексов ( $MX_{i-1}$ ,  $MX_{i+1}$ ) и зависимость  $E - \ln[X]$  при указанных условиях не прямолинейна.

Реакции электрохимического окисления (восстановления) комплексов, применяемые в вольтамперометрии для формирования электроаналитического сигнала, являются сложными,

многостадийными процессами, включающими стадии сближения и удаления друг от друга реагирующих частиц, реорганизации их структуры и электронного переноса. Электродные реакции комплексов металлов, включающие изменение степени окисления центрального иона металла, делят на две группы [62]:

- реакции, в результате которых присутствующие в растворе комплексы восстанавливаются до атомов металла и последние включаются в материал электрода;

- реакции, в результате которых изменяется степень окисления ионов металлов в комплексах, находящихся в растворе.

Изменение степени окисления центрального иона металла всегда сопровождается реорганизацией его внутренней и внешней координационной сферы. Собственно переносу электрона, протекающему за  $\sim 10^{-15}$  с, предшествует более медленная реорганизация внутренней координационной сферы и взаимодействующего с ней растворителя, который образует внешнюю координационную сферу. Энергии реорганизации внутренней и внешней координационных сфер, которые определяются изменением длин внутрисферных связей металл – лиганд и реорганизацией внешнесферного растворителя, определяют величину франк-кондоновского барьера [63]. Последний вместе с работой, затрачиваемой при сближении реагентов, и работой реорганизации электронной структуры определяет энергию активации всего процесса переноса электрона. Соотношение вкладов энергий организации внутренней и внешней координационных сфер в энергию активации электронного переноса зависит от природы реагирующих комплексов и окружающей их среды, а также от механизма переноса электрона. При внутрисферном механизме

перенос электрона сопровождается процессами разрушения и образования более прочных связей металл – лиганд, причем химические стадии образования «предшествующего комплекса» и разрушения «последующего комплекса» могут протекать как в практически равновесных, так и неравновесных условиях. Более простая ситуация наблюдается в случае внешнесферного механизма, когда перенос электрона не сопровождается разрушением или образованием связей лиганд – внутрисферный лиганд, а происходит лишь изменение их длины и соответствующая реорганизация внешнесферного растворителя.

Рассматривая полярный растворитель как изотропный диэлектрик, можно получить выражение для энергии реорганизации растворителя,  $E_s$ , при переносе заряда  $\Delta e$  между двумя ионами (внутрисферными комплексами) с постоянными радиусами  $a_1$  и  $a_2$  [62]:

$$E_s = (\Delta e)^2 \left( \frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right), \quad (4.21)$$

где  $R$  – расстояние между центрами реагирующих частиц,  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_s$  – оптическая и статическая диэлектрическая проницаемости среды. Оптическая диэлектрическая проницаемость учитывает наиболее быстро устанавливающуюся при изменении заряда электронную поляризацию среды, а статическая диэлектрическая проницаемость наряду с электронной составляющей поляризации учитывает атомную поляризацию, вызываемую изменением длин полярных межатомных связей, и ориентационную поляризацию, обусловленную поворотами и вращением полярных молекул растворителя или их ассоциа-

тов во внешнем поле. Характерное время перестройки электронных облаков составляет  $10^{-15}$  с, межатомных связей  $10^{-13}$  с, а вращению диполей отвечают времена  $10^{-12} - 10^{-9}$  с (для воды при 25 °С  $\epsilon_0 = 1,8$  и  $\epsilon_s = 78$ ). Из уравнения (4.21) следует, что энергия реорганизации растворителя уменьшается с увеличением радиусов реагирующих ионов, причем она наиболее чувствительна к оптической, а не статистической диэлектрической проницаемости, т.к.  $\epsilon_s$  значительно больше, чем  $\epsilon_0$ . Согласно уравнению (4.21) величина  $E_s$  пропорциональна квадрату переносимого заряда и не зависит от значений зарядов участвующих в реакции частиц. Однако если учесть изменение радиусов реагирующих ионов при переносе заряда, то отвечающее этому случаю более точное уравнение для энергии реорганизации растворителя будет содержать члены, чувствительные к зарядам ионов. В целом, энергия реорганизации растворителя вносит основной вклад в энергию активации электронного переноса тогда, когда равновесные расстояния металл – лиганд в одинаковых по строению окисленной и восстановленной формы близки, а электронная структура комплекса существенно не меняется.

Изучая равновесия электродных реакций, включающие изменение степени окисления центрального иона, можно сделать заключение о составе и устойчивости присутствующих в растворе и разряжающихся на электроде комплексов, о характере реорганизации их координационной сферы при протекании электродной реакции. Электрохимически активные комплексы могут образовываться из присутствующих в растворе комплексов как в приэлектродном слое раствора (в этом случае протекает объемная предшествующая химическая реакция), так и непосредственно на поверхности электрода (в этом

случае протекает поверхностная предшествующая химическая реакция). В общем случае при образовании электрохимически активных комплексов изменяется состав как внутренней, так и внешней координационной сфер исходных комплексов.

В гомогенных реакциях электронного переноса перенос электронов может происходить как между слабо взаимодействующими друг с другом комплексами, разделенными молекулами растворителя, так и между сильно взаимодействующими комплексами, имеющими общий мостиковый лиганд, который входит в состав внутренней координационной сферы как металла-окислителя, так и металла-восстановителя. По аналогии с гомогенными реакциями электронного переноса различают внешнесферный и внутрисферный механизмы электрохимических стадий электродных реакций комплексов металлов. Внешнесферный механизм характерен для случаев, когда внутрисферные лиганды участвующего в электрохимической стадии электрохимически активного комплекса отделены от атомов металла на поверхности электрода одним или большим числом лигандов (молекул растворителя). При внутрисферном мостиковом механизме электрохимически активные комплексы металла имеют один или большее число внутрисферных лигандов, непосредственно связанных с атомами металла на поверхности электрода. При внешнесферном механизме центры электрохимически активных комплексов расположены во внешней плоскости Гельмгольца, в которой находятся центры электростатически взаимодействующих с электродом сольватированных ионов, либо на больших расстояниях от поверхности электрода. Центры комплексов, участвующих во внутрисферной электрохимической стадии,



при небольших размерах мостиковых лигандов должны находиться в области внутренней плоскости Гельмгольца, т.е. между поверхностными атомами металла и внешней плоскостью Гельмгольца. Заключение о механизме электрохимической стадии могут быть сделаны на основании исследования влияния строения двойного электрического слоя на скорость электродной реакции при медленном протекании электрохимической стадии.

При внешнесферном механизме медленной электрохимической стадии зависимость между скоростью ( $j_k$ ) катодного процесса:



и потенциалом электрода ( $E$ ) описывается уравнением Фрумкина [63]:

$$j_k = zFk_k^0 c_{Ox} \exp\left(-\frac{z_{Ox} F \psi_1}{RT}\right) \exp\left[-\frac{\alpha zF(E - \psi_1)}{RT}\right], \quad (4.23)$$

где  $k_k^0$  – константа скорости катодного процесса при  $E = 0$ ,  $c_{Ox}$  – концентрация частиц  $Ox$  в объеме раствора,  $z_{Ox}$  – заряд окисленной формы,  $\psi_1$  – электрическая работа, затрачиваемая при переносе элементарного положительного заряда из объема раствора в точку, в которой находится участвующая в электрохимической стадии частица  $Ox$ ,  $\alpha$  – коэффициент переноса катодного процесса. Если при внешнесферном механизме центр заряда участвующих в электрохимической стадии частиц находится во внешней плоскости Гельмгольца, то в уравнении (4.23) можно принять  $\psi_1 = \psi_0$ , где  $\psi_0$  – скачок

потенциала между объемом раствора и внешней плоскостью Гельмгольца. При наличии лишь электростатических взаимодействий между зарядами на поверхности электрода и участвующими в электрохимической стадии частицами положение центра заряда последних может значительно отличаться от положения центра заряда ионов фонового электролита, находящихся во внешней плоскости Гельмгольца. Это возможно при разной степени сольватации реагирующих на электроде частиц и присутствующих в большом избытке ионов фонового электролита. Исходными уравнениями при выяснении подобного рода эффектов являются уравнения вида (4.23). Исходя из экспериментальных зависимостей между скоростью электродного процесса и потенциалом электрода, полученных при разных концентрациях фонового электролита, можно оценить степень их соответствия уравнению (4.23) в предположении, что  $\psi_1 = \psi_0$ .

Другой подход основан на анализе зависимости кажущегося коэффициента переноса  $\alpha'$  от  $E$ . Коэффициент  $\alpha'$  в случае внешнесферного одноэлектронного катодного процесса связан с производной  $\frac{\partial \psi_1}{\partial E}$  соотношением:

$$\alpha' = -2,3 \frac{RT}{F} \frac{\partial \lg |j_k|}{\partial E} = \alpha + (z_{ox} - \alpha) \frac{\partial \psi_1}{\partial E}, \quad (4.24)$$

являющимся преобразованной формой уравнения (4.23). Из экспериментальных значений  $\alpha'$  при определенных предположениях о величинах  $z_{ox}$  и  $\alpha$  рассчитывают значения производной  $\frac{\partial \psi_1}{\partial E}$ , которые сопоставляют с рассчитанными для

тех же условий, исходя из теории строения равновесного ДЭС.

Внутри- и внешнесферный механизмы электрохимических стадий электродных реакций комплексов можно различить на основании характера влияния на скорость электрохимических стадий специфически адсорбирующихся на электроде анионов, которые электрохимически инертны и не образуют внутрисферные мостики на поверхности электрода. В случае мостикового внутрисферного механизма смещение потенциала  $E$  в область более отрицательных значений должно сопровождаться уменьшением концентрации электрохимически активных комплексов, т.к. связь с электродом их мостиковых лигандов, сохраняющих отрицательный заряд, будет ослабевать при возрастании отрицательного заряда поверхности электрода. Указанные различия выявляются при специфическом взаимодействии с электродом участвующих в химических стадиях частиц, а также при различных условиях их сольватации у поверхности электрода и в объёме раствора.

Для определения характера механизма можно также использовать критерий, основанный на сопоставлении подвижности внутрисферных лигандов реагирующего комплекса и частиц, непосредственно адсорбированных на поверхности электрода. Если скорости замещения указанных частиц малы по сравнению со скоростью электрохимической стадии, то это свидетельствует о ее внешнесферном механизме. В качестве еще одного критерия, позволяющего выяснить механизм электрохимической стадии, используют изучение влияния материала электрода на ее кинетические параметры. Их зависимость от материала электрода при постоянном потенциале электрода, измеренном относительно электрода сравнения, в

случае внешнесферного механизма электрохимической стадии, когда участвующие в переносе электрона частицы взаимодействуют с электродом лишь электростатически, должна определяться, в основном, потенциалом  $\psi_1$  в соответствии с уравнением (4.23).

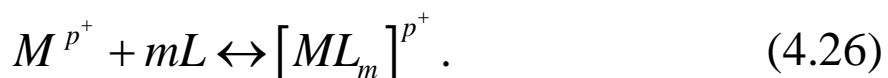
#### ***4.5. Процессы комплексообразования с участием МОРС и их влияние на селективность вольтамперометрического определения металлов***

В МОРС ионы металлов образуют сравнительно устойчивые сольватные комплексы, что оказывает влияние на основные вольтамперометрические характеристики системы. Координирующие растворители,  $S$ , с достаточно высокими значениями донорных чисел, участвующие в процессе комплексообразования, являются такими же равноправными лигандами, как и  $L$ . Влияние растворителя на процессы комплексообразования сводится к двум основным аспектам:

изменение состава координационной сферы:



и изменение термодинамических характеристик комплекса (прежде всего, констант устойчивости):



$$K_y = \frac{[ML_m]^{p^+}}{[M]^{p^+} \cdot [L]^m}. \quad (4.27)$$

Растворитель является эффективным элементом управления отношений концентраций различных равновесных комплексных форм. Связь константы устойчивости в смешанном растворителе и константы устойчивости комплекса в воде с молярной долей  $x_S$  неводного растворителя и коэффициентами активности ионов, участвующих в координационно-химическом равновесии, выражается зависимостью [65]:

$$\ln K_y^S = \ln K_y^{H_2O} + \frac{x_S}{RT} (l_{M^{p^+}} + l_{A^-} - l_{MA_p}) + \ln \left[ \frac{\gamma_{M^{p^+}} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA_p}} \right]_{H_2O} - \ln \left[ \frac{\gamma_{M^{p^+}} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA_p}} \right]_S, \quad (4.28)$$

где  $l$  – постоянные для ионов металла, лиганда и комплексного иона. Из уравнения (4.28) следует, что величина  $\ln K_y^S$  линейно зависит от  $x_S$  тогда, когда отношение коэффициентов активности в растворителе  $S$  близко к  $l$ , либо пропорционально  $x_S$ . Следует отметить, что достаточно эффективно влиять на степень закомплексованности ионов металлов в растворах МОРС можно лишь в тех случаях, когда значения  $K_y$  не велики.

С учетом процессов комплексообразования с участием растворителя  $S$ , скорость необратимого катодного процесса при большом избытке свободного лиганда можно выразить уравнением [60]:

$$\frac{i}{I - \frac{i}{i_{d_k}}} = -zFk_{\kappa}^0 \frac{\beta_k [S]^k c_{M^{z+}}}{\sum_{i=0}^n \beta_i [S]^i} \exp\left(-\frac{\alpha' zFE}{RT}\right), \quad (4.29)$$

где  $i_{d_k}$  – плотность предельного тока диффузии присутствующих в растворе комплексов,  $\alpha'$  – кажущийся коэффициент переноса катодного процесса, равный  $\alpha z$ . При медленном переносе электронов к комплексам  $M^{(z)}S_k$ , которые находятся в равновесии с присутствующими в растворе комплексами  $M^{(z)}S_i$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ), уравнение необратимой катодной волны можно записать следующим образом:

$$\frac{\bar{I}}{\bar{I}_{d_k} - \bar{I}} = 0,866t^{1/2} D^{-1/2} \frac{k_{\kappa}^0 \exp\left(-\frac{\alpha' FE}{RT}\right)}{\sum_{i=0}^n \left(\frac{[S]^{i-k}}{\beta_{i_k}}\right)}, \quad (4.30)$$

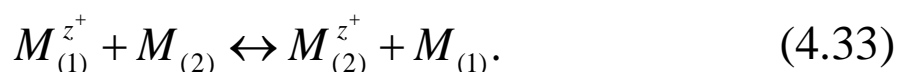
где  $\bar{I}$  – средняя сила катодного тока, наблюдаемого при потенциале электрода  $E$ ,  $\bar{I}_d$  – средняя сила предельного катодного тока, определяемая диффузией комплексов  $M^{(z)}S_i$ , имеющих коэффициент диффузии  $D$ ,  $t$  – период капания РКЭ (предполагается, что  $[S]$  значительно превосходит  $c_{M^{z+}}$ ). Если в растворе присутствуют лишь комплексы  $M^{(z)}S_n$ , то уравнение (4.30) упрощается и из него можно получить выражение для потенциала полуволны необратимой катодной волны:

$$E_{1/2, \kappa} = \frac{2,3RT}{\alpha' F} \lg\left(0,866t^{1/2} D^{-1/2} k_{\kappa}^0 \beta_{n_k}\right) - (n-k) \frac{2,3RT}{\alpha' F} \lg[S]. \quad (4.31)$$

Для установления зависимости функциональных параметров уравнений (4.30), (4.31) от свойств растворителя, входящего в состав МОРС, применимо уравнение (4.32), связывающее стандартный электродный потенциал с химической энергией сольватации,  $\Delta G_{\text{сольв.}}$ , в данном растворителе [25]:

$$E^0 = \text{const} + \frac{z\bar{e}}{2} \sum \frac{1}{r_{\mu_i}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \sum \frac{\Delta G_{\text{сольв.}}}{zF}. \quad (4.32)$$

Символ  $\Sigma$  характеризует алгебраическую сумму сольватационных эффектов, связанных с ионами  $M_{(1)}^{z^+}$  и  $M_{(2)}^{z^+}$  в процессе:



Введя величину  $E_0$  в уравнение (4.32) с учетом значения  $E_{1/2, \kappa}$ , получим уравнение зависимости потенциала катодного максимума вольтамперной кривой от энергии сольватации и концентрации растворителя  $S$ :

$$E_{\kappa} = \text{const} \cdot \Delta G_{\text{сольв.}} + \text{const}_2 \lg[S]. \quad (4.34)$$

Из него следует, что при прочих равных условиях в системе, содержащей растворитель  $S$ , потенциал восстановления иона металла  $M^{z^+}$  из сольватного комплекса  $M^{z^+} S_k$  пропорционален  $\Delta G_{\text{сольв.}}$ . Поскольку энергия сольватации в данном растворителе определяет его донорную активность, можно сделать вывод, что чем больше значение донорного числа растворителя, тем сильнее он влияет на значение потенциалов предельных токов деполяризаторов. Зависимость  $E_{\kappa}$  от кон-

центрационного члена уравнения (4.34) дает возможность влиять на сдвиг потенциала электровосстановления  $M^{z+}$ , что в суммарном итоге определяет степень селективности процесса с участием того или ионного иона металла.

В минерально-органических электролитах в зависимости от значений концентраций фоновых компонентов могут существовать комплексы различного состава [66]. Для оптимизации электрохимического процесса важно знать диапазон концентраций лиганда, при котором в объеме раствора будут доминировать комплексы одинакового состава, а на электроде будет разряжаться только один их находящихся в равновесии комплексов. С этой целью из экспериментальных данных вычисляют частную производную:

$$\left( -\frac{\partial E_{1/2,к}}{\partial \ln[S]} \right)_{I=const} = (n - k), \quad (4.35)$$

где  $n$  – число лигандов растворителя  $S$  в комплексах, образующихся в объеме раствора,  $k$  – число этих лигандов в электрохимически активных комплексах. Если разность  $(n - k)$  в заданном интервале концентраций  $S$  остается постоянной, то в растворе доминирует и разряжается только один комплекс. С методической точки зрения возможно введение органического растворителя-комплексобразователя в состав пасты угольного пастового электрода (УПЭ), когда на стадии предварительного концентрирования определяемого металла модификатор (в данном случае сольватирующий органический реагент) вступает в селективную реакцию с ним, после чего вольтамперометрически устанавливается содержание поверх-



ностно-связанного вещества. В качестве примера можно привести определение молибдена, вольфрама и урана с применением УПЭ, в состав которого введен диметилсульфоксид [67]. Реализация координационных свойств органических растворителей с высокой сольватирующей способностью в инверсионной вольтамперометрии с применением твердофазных сенсоров также увеличивает селективность определения. Так, существенный эффект при определении ультрамалых количеств никеля на твердофазном сенсоре, модифицированном диметилглиоксимом, оказывает пиридин [68]. Донорные числа органических растворителей возрастают в ряду [10]: ацетонитрил < диоксан < сульфолан < ацетон < этиленгликоль < диметилформамид < диметилсульфоксид < пиридин. Селективность вольтамперометрического определения металлов при переходе от ацетонитрила к пиридину изменяется аналогично: она выше в электролитах с пиридином, диметилсульфоксидом и диметилформамидом. Следует отметить, что во всех случаях молекулы сильносольватирующего агента входят в состав координационной сферы образующихся смешаннолигандных комплексов [69,70], при этом разность координационных чисел комплексов, преобладающих в объеме раствора, и разряжающихся на электроде, является фактором, непосредственно влияющим на потенциалы электровосстановления деполяризаторов: чем больше разность координационных чисел, тем существеннее сдвиг потенциала в область более отрицательных значений. Установленные закономерности позволили сделать вывод о том, что степень селективности вольтамперометрического определения металлов в сильносольватирующих минерально-органических электролитах является функцией донорной активности органического рас-

творителя и разности координационных чисел преобладающего в объеме раствора и разряжающегося на электроде смешаннолигандного комплекса. Данный вывод лег в основу *принципа управления селективностью* вольтамперометрического определения металлов, заключающегося во введении в систему органического растворителя с высокой сольватирующей способностью и создании условий для образования в растворе и разряда на электроде смешаннолигандных комплексов различного состава [71]. Улучшение воспроизводимости результатов анализа при использовании МОРС достигается за счет образования комплексных форм металлов стабильного состава, концентрационные области существования которых различны для разных деполяризаторов, а обеспечение диффузионных условий формирования аналитического сигнала при достаточно больших значениях коэффициентов диффузии электрохимически активных форм способствует улучшению показателей чувствительности.

В таблице 8 в качестве примера приведены относительные показатели чувствительности и точности определения некоторых р-, d- и f-элементов с применением минерально-органических фоновых электролитов ( $n$  – отношение коэффициентов чувствительности как прироста значений аналитического сигнала при увеличении концентрации определяемого металла в присутствии органического растворителя ( $S_{op}$ ) и без него ( $S$ );  $m$  – отношение относительных погрешностей при определении металла в присутствии органического растворителя ( $D_{op}$ ) и без него ( $D$ );  $\Delta E$  – соответствующая разность потенциалов максимумов катодного тока) [72]:

Таблица 8

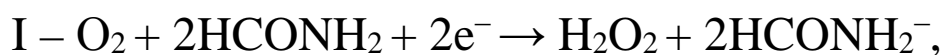
Относительные показатели чувствительности ( $n$ ) и точности ( $m$ ) вольтамперометрического определения некоторых элементов с применением минерально-органических фоновых электролитов, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью

№	Элемент	Органический растворитель	Анион	$n = \frac{S_{op}}{S}$	$m = \frac{D}{D_{op}}$	$\Delta E = E_n - E_n^{op}$ , мВ
1	Ge	ДМС	Cl <sup>-</sup>	1,9	1,6	110
2	Se	ДМС	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,6	2,5	122
3	Se	ДМФ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,4	2,1	101
4	Te	ДМС	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,2	3,0	132
5	Te	ДМФ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,0	2,8	119
6	Ti	ДМС	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,5	3,5	94
7	Nb	ДМС	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,4	2,2	73
8	Mo	ДМС	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,6	2,6	102
9	Mo	ДМФ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,6	3,2	87
10	W	ДМФ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,5	2,7	72
11	Mo	Py	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,5	2,0	96
12	U	Py	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,6	2,3	95
13	U	ДМС	Cl <sup>-</sup> , аасас	1,1	1,5	280
14	Eu	ДМС	Cl <sup>-</sup>	1,4	2,1	112
15	Ce	ДМС	Cl <sup>-</sup>	2,0	2,2	130
16	Pr	ДМС	Cl <sup>-</sup>	1,4	1,8	131
17	Gd	ДМФ	Cl <sup>-</sup>	1,3	2,2	105

#### ***4.6. Электрохимические процессы с участием растворенного в МОРС кислорода и его влияние на проведение вольтамперометрических измерений***

Растворенный кислород является электрохимически активным компонентом МОРС, способным образовывать максимумы тока в достаточно широком диапазоне потенциалов, оказывая влияние на форму вольтамперных кривых металлокатионов. Кислород, растворенный в 0,01 М водном растворе

хлорида калия, восстанавливается на РКЭ с образованием первого максимума тока в области потенциалов от +0,15 В в кислых и от 0 В в щелочных средах (нас.к.э.). Второй максимум тока очень растянут и в зависимости от рН среды и природы аниона фона может проявляться в области потенциалов от -0,5 до -1,3 В. Величины максимумов тока довольно значительны, т.к. концентрация кислорода в разбавленных водных растворах солей составляет примерно  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л при нормальных давлении и температуре, при этом первый максимум обусловлен восстановлением кислорода до перекиси водорода, а второй – восстановлением перекиси водорода до воды. В органических растворителях растворимость кислорода при нормальных условиях может достигать значений  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и более. В апротонных растворителях восстановление кислорода протекает в две одноэлектронные ступени: первая ступень заключается в переносе электрона на молекулу кислорода с образованием пероксидного радикал-аниона  $O_2^-$ , вторая ступень определяется образованием пероксидного аниона  $O_2^{2-}$ :  $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ ,  $O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$ , при этом в электродный процесс включены химические реакции, в частности, реакция диспропорционирования пероксидного иона:  $O_2^- + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2^{2-}$ . В протолитических растворителях или апротонных, содержащих доноры протонов, восстановление кислорода протекает в две двухэлектронные ступени, как и в водных растворах: первая соответствует образованию пероксидного иона, вторая – воды. Например, в формидных растворах хлорида калия электровосстановление растворенного молекулярного кислорода осуществляется в следующие две ступени:



Образующийся в первой стадии восстановления кислорода во всех апротонных растворителях радикал-анион  $\text{O}_2^-$  очень нестабилен в присутствии доноров протонов и диспропорционирует до кислорода и пероксида водорода:  $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$ ,  $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ . В таблице 9 приведены электрохимические параметры восстановления кислорода в некоторых органических растворителях [2].

Таблица 9

Электрохимические параметры восстановления кислорода  
в органических растворителях

Растворитель	Фон	Рабочий электрод	Электрод сравнения	Электродная реакция	$-E_{1/2}$ , В
Ацетонитрил	ПТБА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,82
	ПТЭА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,75
	ПТЭА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	1,40
Ацетон	ПТБА	Hg, Pt	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,88
Диметил-сульфоксид	ПТБА	Hg, Pt	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,77*
	ПТЭА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,72
	$\text{NaClO}_4$	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,72
	ПТБА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	2,40
	ПТЭА	Hg, Pt, Au	нас.к.э.	$\text{O}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	2,02
	$\text{NaClO}_4$	Hg, Pt, Au	нас.к.э.	$\text{O}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	1,20
	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,286
Диметил-формамид	ПТБА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,87
	ПТЭА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,80
	ПТЭА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	1,90
Пиридин	ПТБА	Hg, Pt	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,89
Сульфолан	ПТЭА	Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	0,90
Вода (для сравнения)		Hg	нас.к.э.	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,05
		Hg	нас.к.э.	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	0,90

\*Для диметилсульфоксида приведены значения потенциала катодного пика тока циклической вольтамперограммы.

В смешанных водно-органических растворах и растворах МОРС электровосстановление кислорода на РКЭ происходит в области потенциалов, близкой к таковой для водных сред. Присутствие растворенного кислорода мешает проведению вольтамперометрических измерений при съемке вольтамперограмм растворов металлов в области потенциалов, приведенных в таблице 8, особенно в тех случаях, когда концентрация ионов металла соизмерима или меньше содержания растворенного кислорода. Для исключения его влияния на вольтамперометрические характеристики металлокатионов кислород удаляют барботированием инертного газа (аргона или азота) через анализируемый раствор в течение 5-10 минут.

## **5. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЭЛЕМЕНТОВ I-VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА В РАСТВОРАХ МОРС**

Электрохимические методы определения металлов I-VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева представляют существенную часть аналитического арсенала установления их содержания в различных технических и природных объектах. Новые возможности в этой области открываются с применением в качестве фоновых электролитов минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью [73-77]. В данном разделе рассмотрены основные зависимости, связывающие вольтамперометрические характеристики электровосстановления металлокатионов, концентрационные параметры компонентов МОРС и состав образующихся в данных растворах комплексных частиц, описаны

особенности электрохимического поведения ионов ряда р-, d- и f-металлов в среде МОРС, содержащих диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин, а также новые методы вольт-амперометрического определения металлокатионов в многокомпонентных растворах. Процессы анодного окисления металлов рассматриваются в части общего описания электрохимического поведения ионов элементов в неводных и смешанных водно-органических растворителях. В приложениях 4, 5 и 6 приведены значения катодных потенциалов полуволн (пиков токов) металлокатионов в органических растворителях, водных растворах и смешанных минерально-органических электролитах.

### ***5.1. Уравнения вольтамперометрии для исследования систем «металлокатион-МОРС»***

Обратимый процесс электрохимического восстановления иона-деполяризатора описывается уравнением Рэндлса [78]:

$$I_{обр} = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C \cdot A, \quad (5.1)$$

где  $I_{обр}$  – максимальное значение тока электровосстановления,  $n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции,  $D$  – коэффициент диффузии иона-деполяризатора в фоновом электролите ( $\text{см}^2/\text{с}$ ), который можно вычислить по уравнению Гохштейна [79] для нисходящей ветви вольтамперной кривой:

$$D^{1/2} = \frac{I_{0,2}}{1,143 \cdot 10^5 \cdot n \cdot \nu^{1/2} \cdot C \cdot A}, \quad (5.2)$$

где  $I_{0,2}$  – значение тока на нисходящей кривой на расстоянии 0,2 В от максимума,  $v$  – скорость сканирования потенциала (В/с),  $C$  – концентрация деполяризатора в растворе (моль/л),  $A$  – геометрическая поверхность электрода (см<sup>2</sup>).

Необратимый процесс электрохимического восстановления описывается уравнением Делахея [80]:

$$I_{необр.} = 3,01 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \cdot A, \quad (5.3)$$

где  $I_{необр.}$  – максимальное значение тока электровосстановления,  $\alpha$  – коэффициент переноса катодного процесса, определяемый уравнением [81]:

$$\alpha = \frac{0,048}{n(E_{0,5} - E_{\pi})}, \quad (5.4)$$

где  $E_{0,5}$  – потенциал полупика,  $E_{\pi}$  – потенциал пика катодного тока (В). Природа предельного тока электровосстановления иона-деполяризатора определяется значением углового коэффициента наклона прямой в координатах  $\lg i_k - \lg v$  (критерий Семерано,  $X_v$ ): при  $X_v = 0,5$  ток контролируется диффузией иона-деполяризатора к поверхности электрода, при  $X_v < 0,5$  предельный ток осложнен кинетически, при  $X_v > 0,5$  ток носит адсорбционный характер [82].

Значения равновесных потенциалов и плотности токов обмена деполяризатора определяются по уравнениям (5.5) [83] и (5.6) [84]:

$$E_{равн.}(\alpha + \beta) = \alpha E_k + \beta E_a - 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a'}{a''} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_k}{i_a} \quad (5.5)$$



$$\lg i_0 = \alpha \lg i_a + \beta \lg i_k - (\alpha \lg a'' + \beta \lg a') - \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\alpha\beta}{2,3} \Delta E_{ак}, \quad (5.6)$$

где  $E_{равн.}$  – равновесный потенциал, определяемый фактическим потенциалом электрода с учетом перенапряжения протекающей реакции разряда-ионизации (В),  $\beta$  – коэффициент переноса анодного процесса, равный  $(1 - \alpha)$ ,  $E_k$  и  $E_a$  – потенциалы катодного и анодного максимумов тока циклической вольтамперограммы (В),  $a'$  и  $a''$  – постоянные, равные 0,23 и 0,77 соответственно,  $i_0$  – плотность тока обмена, характеризующая плотности тока катодного ( $i_k$ ) и анодного ( $i_a$ ) максимумов вольтамперограммы (А/см<sup>2</sup>),  $\Delta E_{ак}$  – разность потенциалов анодного и катодного максимумов тока (В).

На основании значений равновесных потенциалов и плотностей токов обмена можно рассчитать величину стандартной константы скорости электронного переноса ( $k_{sh}$ , см/с) по уравнению Мацуды и Аябе [81] (5.7) либо по уравнению Гохштейна [85] (5.8):

$$\lg k_{sh}^0 = 1,1339 - \lg\left(\frac{f}{D^{1/2}}\right) + \frac{\lg(\alpha n v)}{2} + \alpha n \frac{E_{равн.}}{0,059} \quad (5.7)$$

$$k_{sh}^0 = 0,45 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{i_0}{nC_0} \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} E_{равн.} \right], \quad (5.8)$$

а также энергию активации электродного процесса ( $\Delta G$ , кДж/моль) по уравнению (5.9) [86]:

$$\Delta G = \alpha n F E_a - 2,3 RT \lg \frac{k_{sh}^0 \cdot h}{k \cdot T \cdot \rho} \quad (5.9)$$

где  $C_0$  – концентрация деполяризатора, выраженная в моль/мл,  $E_a$  – неизвестный абсолютный потенциал электрода

сравнения (н.в.э.), который при сопоставлении реакций с разной свободной энергией активации условно полагается равным нулю,  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\rho$  – наименьшее расстояние, на которое может приблизиться ион или молекула к поверхности электрода ( $\rho \approx r$ ), определяемое из соотношения:

$$D \cdot \eta \cdot r = 2,18 \cdot 10^{-15}, \quad (5.10)$$

где  $\eta$  – вязкость среды ( $\text{м}^2/\text{с}$ ).

Для определения состава комплексных частиц, преобладающих в объеме раствора ( $p_1$ ) и разряжающихся на электроде ( $p_2$ ), используют зависимости [87], связывающие равновесный потенциал и логарифм тока обмена с логарифмом концентрации лиганда ( $C_L$ ):

$$\frac{\Delta E_{\text{равн.}}}{\Delta \lg C_L} = -p_1 \cdot 2,3 \frac{RT}{nF} \quad (5.11)$$

$$\frac{\Delta \lg i_0}{\Delta \lg C_L} = p_2 - \beta \cdot p_1. \quad (5.12)$$

Смешанные комплексы могут содержать во внутренней сфере анионы фонового электролита, молекулы растворителя, возможной буферной добавки, что необходимо учитывать при изучении их состава, особенно когда они малоустойчивы и достаточно лабильны. В данном случае необходимо исследовать зависимость равновесного потенциала от концентрации каждой из частиц, находящейся во внутренней координационной сфере в условиях образования таких комплексов.

Устойчивость образующихся в растворе комплексов можно оценить по значению константы устойчивости ( $K_y$ ) исходя из соотношения [87]:

$$E_{\text{равн.компл.Ме}} - E_{\text{равн.Ме}} = -2,3 \frac{RT}{nF} (\lg K_y + p_1 \cdot \lg C_L), \quad (5.13)$$

где  $E_{\text{равн.компл.Ме}}$  – равновесный потенциал металла, связанного в комплекс,  $E_{\text{равн.Ме}}$  – равновесный потенциал свободного иона металла.

## ***5.2. Вольтамперометрическое поведение р-элементов в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих электролитах***

Электрохимическое поведение ионов р-металлов в водных неорганических электролитах исследовано достаточно полно, изучены кинетика и механизм соответствующих электродных реакций, влияние рН, ионной силы, различных комплексообразующих добавок на электрохимические характеристики деполяризаторов. В сильно сольватирующих минерально-органических растворителях для ионов р-металлов характерны необратимые электродные реакции и, как правило, наблюдается сдвиг потенциалов катодных максимумов в сторону более отрицательных значений, при этом предельные токи в электролитах, содержащих более 30 об.% органического растворителя, являются диффузионными, либо имеют диффузионно-кинетический характер, а их величина меняется по-разному в зависимости от содержания органического компонента [71, 88]. В данном разделе приведена сравнительная характеристика электрохимического поведения ионов ряда р-

элементов в водных и смешанных водно-органических средах, описаны особенности вольтамперометрического поведения их ионов в ДМФ- и ДМС-содержащих электролитах.

### *5.2.1. Галлий, индий, таллий*

Электровосстановление галлия (III) из водных растворов сопряжено с рядом трудностей, связанных с весьма отрицательным значением потенциала его восстановления ( $-1,4 \div -1,8$  В, нас.к.э.) и склонностью к гидролизу. Наиболее благоприятные условия создаются в присутствии комплексообразователей, удерживающих галлий(III) в растворах при значениях pH, превышающих pH его гидролиза в отсутствие комплексообразователей [89,90]. Ga(III) восстанавливается на РКЭ с образованием одной волны при pH 6,2 в присутствии хелатообразующих реагентов на хлоридном, нитратном и перхлоратном фонах [91]. Восстановление протекает необратимо с участием трех электронов при диффузионном контроле предельного тока. Кислые хлоридные, нитратные и ацетатные фоновые растворы могут быть использованы для вольтамперометрического определения галлия(III) в различных методических вариантах [92-94], включающих, как правило, стадию разделения определяемых элементов. Использование каталитических эффектов в системе «металл-лиганд» позволяет определять малые количества галлия в кислых фоновых средах в присутствии различных лигандов-катализаторов (роданид, салицилат) [95]. Кислый роданидно-перхлоратный раствор рекомендован для определения  $3 \cdot 10^{-6}$  % галлия методом дифференциальной импульсной полярографии [96]. Ацетатные, тартратные и бифталатные буферные среды предло-

жено применять для амперометрического определения галлия при его осаждении или комплексообразовании с различными органическими титрантами [15]. Неводные и смешанные водно-органические среды в аналитическом аспекте химии галлия(III) практически не рассматривались. Можно отметить лишь исследования по электроосаждению галлия и его сплавов на меди из глицериновых и этиленгликолевых электролитов [2], анодному поведению на РКЭ в диметилформамиде [4] и некоторые другие. Бензольно-уксуснокислый водный раствор рекомендован для амперометрического титрования галлия(III) этилендиаминтетраацетатом; обратным титрованием избытка ЭДТА раствором висмута(III) можно определять галлий(III) из его ацетилацетоната на фоне воднохлороформного азотнокислого электролита [15]. В [97] предложен метод вольтамперометрического определения галлия на фоне 0,2 М моноэтаноламина в присутствии 0,5 М бромистого тетраэтиламмония с предварительной экстракцией галлия(III) три-*n*-бутилфосфатом, введенным в состав модифицированного угольно-пастового электрода.

Электрохимическое поведение галлия(III) в минерально-органических электролитах, содержащих органические растворители со значениями донорных чисел более 20, имеет ряд особенностей [98]. Галлий(III) в 0,1 М растворе NaClO<sub>4</sub> в присутствии 40 об.% ДМФ восстанавливается необратимо с участием 3 электронов и образованием хорошо выраженного пика тока в области потенциалов от -1,6 В до -1,8 В (нас.к.э.). На рисунке 4 приведена циклическая вольтамперограмма галлия(III), полученная в указанных условиях.

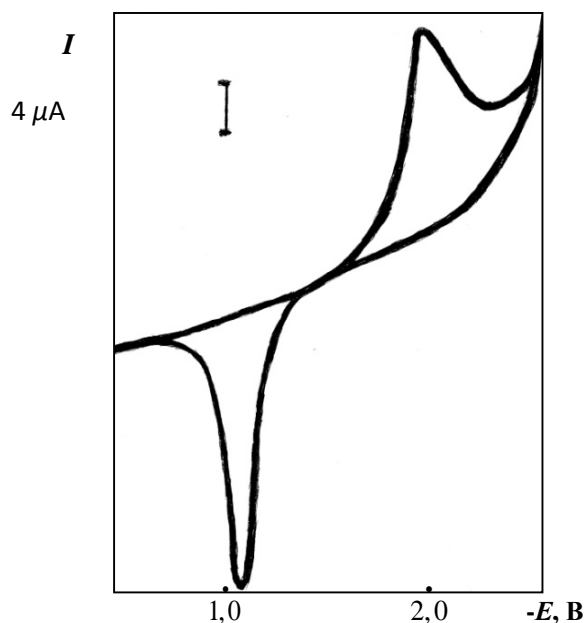


Рисунок 4 – Циклическая вольтамперограмма галлия(III) в диметилформамидсодержащем фоновом электролите ( $C_{\text{Ga(III)}} = 0,0005$  моль/л;  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ;  $C_{\text{ДМФ}} = 4,3 \text{ M}$ ;  $v = 0,20 \text{ В/с}$ )

Увеличение концентрации ДМФ в фоновом электролите приводит к смещению потенциала электровосстановления галлия(III) в область более отрицательных значений и росту предельного тока. Сдвиг потенциала катодного пика тока галлия(III) при изменении концентрации ДМФ в электролите от 1 до 7 М составляет величину порядка 70 мВ, что свидетельствует об образовании в растворе комплексных частиц Ga(III), при этом предельный ток возрастает более, чем в 2 раза. Анодный процесс в указанных условиях также характеризуется образованием хорошо выраженного пика тока в области потенциалов от -1,2 В до -0,8 В (нас.к.э.), разность потенциалов анодного и катодного пиков составляет величину более 0,70 В. В таблице 10 приведены вольтамперометрические характеристики галлия(III) в хлорнокислых растворах ДМФ.

Таблица 10

# Вольтамперометрические характеристики галлия (III)

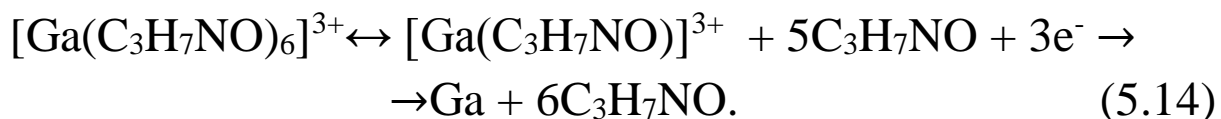
в растворах ДМФ

( $C_{\text{Ga(III)}}=0,0005$  моль/л;  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $t = 25 \pm 0,1$  °C, нас.к.э.)

$C_{\text{ДМФ}}$ $M$	$\nu_{\text{скан.}}$ $V/c$	$E_k$ $-V$	$E_a$ $-V$	$I_k \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_a \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_k \cdot 10^3$ (расч.) $A/cm^2$	$D \cdot 10^5$ $cm^2/c$
1,08	0,1	1,763	1,038	0,34	0,24	0,33	0,92
	0,2	1,769	1,041	0,46	0,65	0,47	
	0,5	1,783	1,051	0,66	0,96	0,67	
	1,0	1,792	1,057	0,83	1,20	0,81	
	2,0	1,809	1,072	1,08	1,52	1,10	
2,15	0,1	1,796	1,061	0,37	0,52	0,38	1,12
	0,2	1,804	1,065	0,53	0,73	0,54	
	0,5	1,816	1,077	0,79	1,14	0,80	
	1,0	1,829	1,089	1,08	1,52	1,10	
	2,0	1,843	1,098	1,55	2,14	1,57	
4,30	0,1	1,812	1,078	0,43	0,81	0,46	1,48
	0,2	1,820	1,083	0,71	0,97	0,72	
	0,5	1,845	1,095	1,12	1,43	1,14	
	1,0	1,858	1,110	1,54	2,54	1,56	
	2,0	1,868	1,114	2,30	5,43	2,29	
5,40	0,1	1,819	1,082	0,60	1,12	0,63	1,80
	0,2	1,829	1,097	0,89	1,29	0,91	
	0,5	1,850	1,116	1,20	1,53	1,23	
	1,0	1,872	1,133	2,04	3,37	2,05	
	2,0	1,890	1,148	3,02	7,13	2,98	
6,48	0,1	1,823	1,084	0,83	1,74	0,85	2,32
	0,2	1,836	1,099	1,22	2,12	1,25	
	0,5	1,857	1,118	1,95	2,47	1,99	
	1,0	1,874	1,139	2,76	4,35	2,82	
	2,0	1,890	1,156	3,89	9,18	3,93	

На основании зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена галлия от логарифма концентрации ДМФ в растворе можно записать следующее уравнение электрохимической реакции, включающей стадию предшествующей диссоциации сольватного комплекса галлия(III), рассчи-

танной константе устойчивости которого соответствует  $pK_y = 1,48$ :



Значение коэффициента Семерано как тангенса угла наклона прямой в координатах  $(\lg i_k - \lg \nu)$ , где  $i_k$  – плотность катодного тока галлия(III) при различных концентрациях ДМФ,  $\nu$  – скорость сканирования потенциала (рисунок 5) показало, что предельный ток электровосстановления галлия(III) контролируется диффузией, вклад которой возрастает с увеличением концентрации органического растворителя (коэффициент Семерано изменяется от 0,36 до 0,54); коэффициент диффузии Ga(III) в изучаемых условиях возрастает от  $0,92 \cdot 10^{-5}$  до  $2,32 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

Предельный ток Ga(III) линейно зависит от содержания металла в растворе в области его концентраций  $2,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также ионы Al(III), In(III), Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV), As(V), Sb(V), Bi(V), Se(IV), Te(IV), Cu(II), Zn(II), Cd(II) не оказывают влияния на вольтамперометрические характеристики Ga(III) в данных условиях. Ионы Sc(III) и редкоземельных элементов, а также ионы Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) влияют на форму волны галлия(III) и их присутствие необходимо учитывать при соотношении концентраций Ga(III) – Me = 1 : 10 и выше.



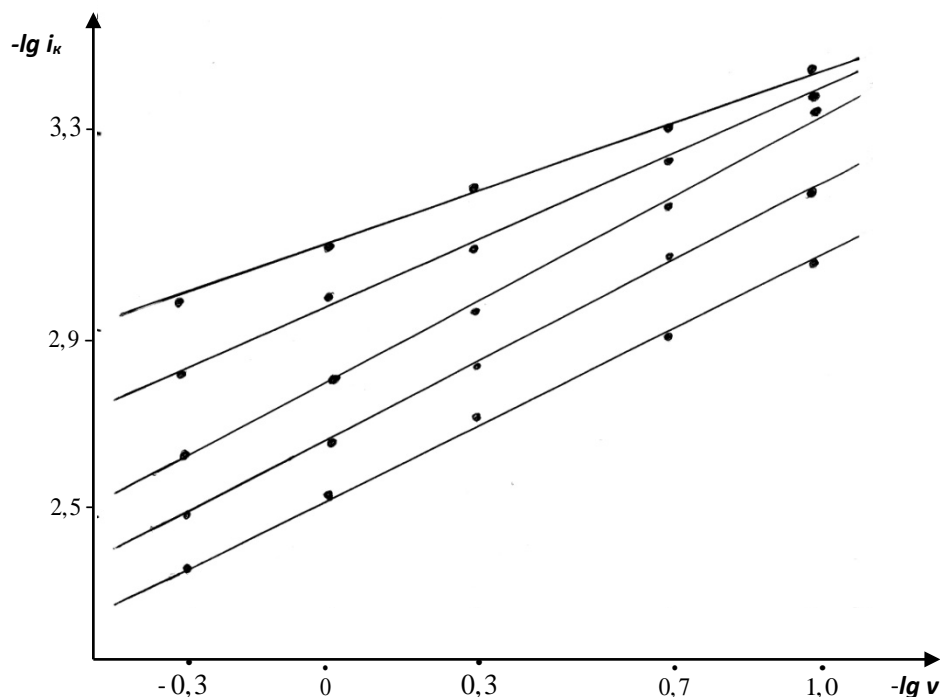


Рисунок 5 – Зависимость плотности катодного тока Ga(III) от скорости сканирования потенциала в растворах с различной концентрацией ДМФ ( $C_{Ga(III)} = 0,0005$  моль/л;  $C_{ДМФ}$ , М: 1 - 1,08; 2 - 2,15; 3 - 4,30; 4 - 5,40; 5 - 6,48)

В диметилсульфоксидсодержащих хлорнокислых средах Ga(III) восстанавливается на РКЭ с образованием катодного пика тока (рисунок 6) в области потенциалов от -1,2 В до -1,4 В (нас.к.э.).

Увеличение концентрации органического растворителя в смешанном электролите ведет к сдвигу потенциала электровосстановления галлия(III) в сторону более отрицательных значений и росту предельного тока: при изменении концентрации ДМС от 1,0 до 7,0 М сдвиг потенциала катодного пика тока галлия(III) составляет величину порядка 80 мВ, а предельный ток возрастает более, чем в 2 раза.

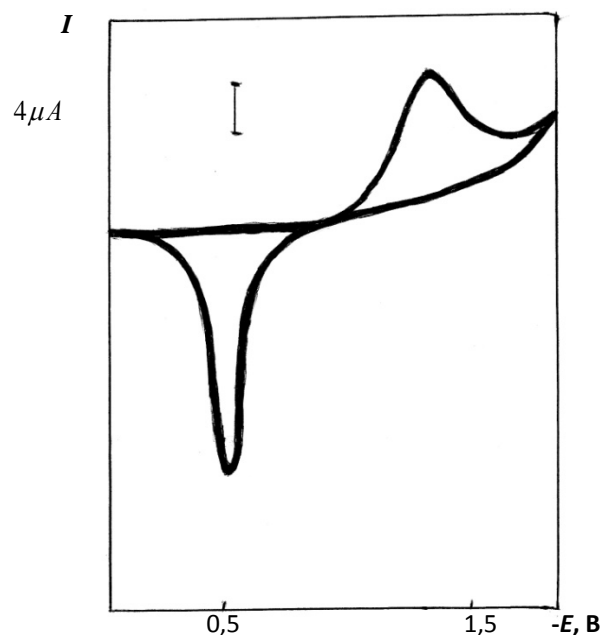


Рисунок 6 – Циклическая вольтамперограмма галлия(III) в диметилсульфоксидсодержащем фоновом электролите ( $C_{\text{Ga(III)}}=0,0005$  моль/л,  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $C_{\text{ДМС}}=4,5 \text{ M}$ ,  $v=0,20 \text{ В/с}$ )

Анодный процесс в указанных условиях также характеризуется образованием хорошо выраженного пика тока в области потенциалов от  $-0,7$  до  $-0,5 \text{ В}$ , при этом разность потенциалов анодного и катодного пиков тока составляет более  $80 \text{ мВ}$ . Как и в случае с ДМФ, необратимый электродный процесс во всех изученных интервалах концентраций диметилсульфоксида протекает с участием 3 электронов, при этом предельный ток галлия(III) контролируется диффузией, вклад которой возрастает с увеличением концентрации органического растворителя (коэффициент Семерано изменяется от  $0,35$  до  $0,55$ ). На рисунке 7 приведена зависимость плотности катодного тока галлия(III) в растворах с различной концентрацией ДМС от скорости сканирования потенциала.

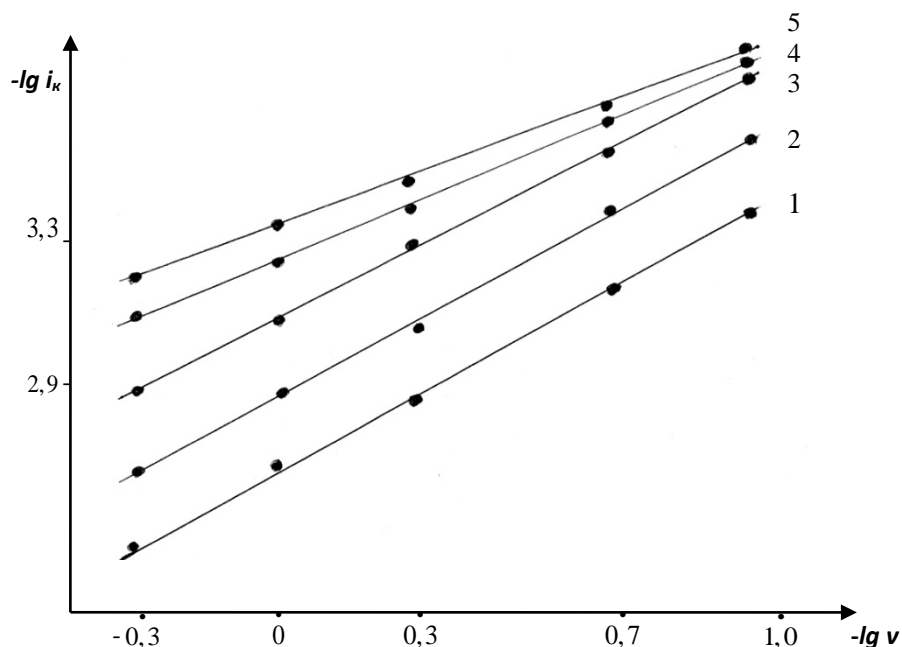
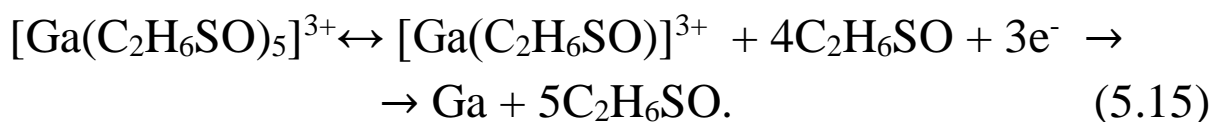


Рисунок 7 – Зависимость плотности катодного тока Ga(III) от скорости сканирования потенциала в растворах с различной концентрацией ДМС ( $C_{\text{Ga(III)}} = 0,0005$  моль/л,  $C_{\text{ДМС}}$ , М: 1 - 1,13; 2 - 2,25; 3 - 4,50; 4 - 5,60; 5 - 6,72)

В таблице 11 приведены вольтамперометрические характеристики Ga(III) в диметилсульфоксидсодержащих хлорнокислых растворах.

С учетом зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена галлия от логарифма концентрации ДМС, уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях, можно записать в следующем виде:



Для диметилсульфоксидного комплекса галлия(III), преобладающего в растворе, величина  $pK_y$  составляет 1,68.

Таблица 11

Вольтамперометрические характеристики галлия(III)  
в растворах ДМС

( $C_{\text{Ga(III)}}=0,0005$  моль/л,  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $t = 25 \pm 0,1$  °C, нас.к.э.)

$C_{\text{ДМС}}$ $M$	$\nu_{\text{скан.}}$ $B/c$	$E_k$ $-B$	$E_a$ $-B$	$I_k \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_a \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_k \cdot 10^3$ (расч.) $A/cm^2$	$D \cdot 10^5$ $cm^2/c$
1,13	0,1	1,260	0,441	0,29	0,50	0,27	0,42
	0,2	1,265	0,445	0,39	0,64	0,38	
	0,5	1,275	0,456	0,53	0,93	0,56	
	1,0	1,287	0,468	0,62	1,08	0,64	
	2,0	1,299	0,481	0,81	1,42	0,87	
2,25	0,1	1,298	0,478	0,33	0,54	0,30	0,59
	0,2	1,304	0,485	0,45	0,68	0,41	
	0,5	1,313	0,493	0,57	1,00	0,61	
	1,0	1,323	0,505	0,74	1,30	0,79	
	2,0	1,336	0,516	0,95	1,66	1,02	
4,50	0,1	1,316	0,486	0,34	0,55	0,35	0,68
	0,2	1,320	0,500	0,47	0,82	0,49	
	0,5	1,331	0,511	0,70	1,23	0,78	
	1,0	1,341	0,518	0,96	1,67	1,11	
	2,0	1,356	0,527	1,35	2,38	1,40	
5,40	0,1	1,326	0,507	0,45	0,76	0,46	0,79
	0,2	1,330	0,519	0,61	1,04	0,64	
	0,5	1,342	0,528	1,05	1,82	1,01	
	1,0	1,351	0,542	1,38	2,40	1,43	
	2,0	1,367	0,553	2,04	3,57	2,02	
6,48	0,1	1,335	0,516	0,62	1,05	0,61	0,87
	0,2	1,342	0,523	0,84	1,43	0,84	
	0,5	1,353	0,533	1,42	2,42	1,47	
	1,0	1,364	0,541	2,02	3,51	1,96	
	2,0	1,379	0,559	2,88	4,98	2,85	

Значения коэффициентов диффузии галлия(III) в ДМС-содержащих средах ниже значений для диметилформамидных электролитов, а предельный диффузионный ток линейно зависит от его содержания в растворе в области  $2,5 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л галлия(III). Ионы щелочных и ще-

лочноземельных металлов, а также ионы  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Pb(IV)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Bi(V)}$ ,  $\text{Se(IV)}$ ,  $\text{Te(IV)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  не оказывают влияния на вольтамперометрические характеристики  $\text{Ga(III)}$  в данных условиях. Ионы  $\text{Sc(III)}$  и редкоземельных элементов, а также ионы  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  влияют на форму волны галлия(III) и их присутствие необходимо учитывать при соотношении концентраций  $\text{Ga(III)}$  –  $\text{Me} = 1 : 10$  и выше. Следует отметить, что в сернокислых растворах ДМС и ДМФ ионы галлия(III) электрохимически инертны.

Таким образом, в хлорнокислых диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих средах галлий(III) восстанавливается на электроде с образованием хорошо выраженных пиков предельного тока, величина которого линейно зависит от содержания галлия(III) в растворе, при этом на форму и величину аналитического сигнала  $\text{Ga(III)}$  не оказывают влияния многие сопутствующие элементы, что позволяет рекомендовать данные среды в качестве фоновых электролитов для селективного определения галлия(III) в сложных по химическому составу объектах.

Вольтамперометрическое поведение индия(III) в водных средах исследовано достаточно полно, найдены достоверные значения потенциалов полуволн и пиков тока  $\text{In(III)}$  в кислых и нейтральных растворах электролитов, содержащих различные анионы фона и комплексообразующие органические реагенты [90, 99, 100]. Показано, что характер электровосстановления зависит от концентрации и состава фона, причем в некоторых случаях наблюдается две волны. На хлоридных фонах процесс обратим, на нитратных, сернокислых и перхлоратных – необратим, причем в определенных условиях волна

на сернокислых фонах исчезает [89]. Данные явления связаны с тем, что индий существует в растворе в различных формах (гидратированных, комплексных) и в разных степенях окисления. Большую роль в полярографии индия играет значение pH среды, заметно влияющее на предшествующие химические реакции [101]. Типичная волна индия(III), формирующаяся при pH 2, отвечает электровосстановлению частично гидратированных ионов  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ , которые образуются в результате предшествующей химической реакции из преобладающих в растворе аквакомплексов  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . При потенциалах, отрицательнее -0,6 В на полярограммах индия(III) в растворах, содержащих галогенид-ионы или роданид, наблюдается спад (минимум) тока, природа которого связана с явлениями десорбции анионов, взаимодействием галогенидных комплексов индия с отрицательно заряженной поверхностью электрода, либо изменением ориентации адсорбированного комплекса в соответствии с уравнением для зависимости константы скорости электродной реакции от потенциала [102]. В практической вольтамперометрии индия используют, в основном, кислые растворы галогенидов; в этих условиях изучено влияние различных ионов и комплексообразующих реагентов на электрохимическое поведение In(III) [89, 90, 103-106], предложены способы определения малых количеств индия в кислых водных растворах с применением дифференциальной импульсной полярографии [95], каталитических токов индия(III) в системах с различными лигандами ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_4\text{Cit}$  и др.) [94], а также с применением амперометрического титрования комплексонами в присутствии различных индикаторов [107, 108].

Результаты изучения электрохимического поведения индия(III) в неводных средах и смешанных минерально-органических электролитах нашли отражение в ряде работ [2, 4, 109, 110]. Электровосстановление индия(III) на ртутном катоде протекает, как правило, до металла, а предельные диффузионные токи индия(III) меньше, чем в водных растворах. При полярографировании хлорида индия(III) в муравьиной кислоте обнаружена одна волна, двухэлектронный анодный процесс на амальгамном электроде наблюдается в диметилформамиде. Безводная уксусная кислота предложена для определения индия методом биамперометрического титрования комплексонатом магния [11], 10%-ный раствор ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте, содержащей бензол, хлороформ или четыреххлористый углерод, применен для амперометрического титрования индия(III) этилендиаминтетраацетатом с платиновым или танталовым электродами [15]. В среде этилендиамина методом инверсионной постоянно-токовой вольтамперометрии можно определять малые количества индия в металлическом свинце [92]; диэтилентриамин [111], триэтилентриамин [112] и пентаэтиленгексаамин [113] также рекомендованы в качестве фоновых электролитов для полярографического определения индия(III). При электроокислении амальгамы индия(III) в органических растворах обнаруживается наличие как высшей ( $\text{In}^{3+}$ ), так и низшей ( $\text{In}^{+}$ ) степеней окисления. В отдельных случаях наблюдается трехстадийный процесс, например, в ацетамиде, при этом скорость процесса окисления контролируется отщеплением первого или последнего электрона. В работах [114,115] исследовано полярографическое поведение комплексов индия(III) с

некоторыми органическими лигандами в ДМФ- и ДМС-содержащих электролитах.

Изучение вольтамперометрического поведения индия (III) в смешанных водно-органических электролитах показало [116], что  $\text{In(III)}$  восстанавливается на фоне хлорнокислых растворов ДМФ и ДМС с образованием хорошо выраженных пиков тока в области потенциалов от -1,2 до -1,4 и от -0,8 до -1,0 В (нас.к.э.) соответственно. На рисунке 8 в качестве примера приведена циклическая вольтамперограмма индия(III) в хлорнокислом диметилформамидсодержащем фоновом электролите.

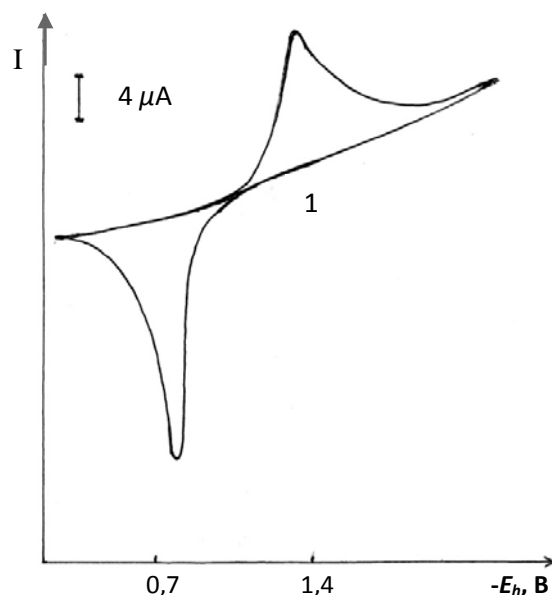
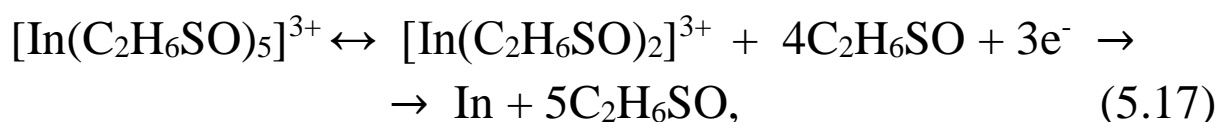
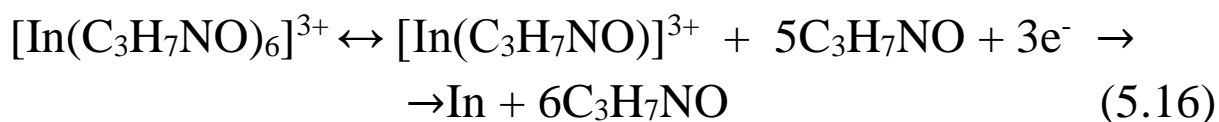


Рисунок 8 – Циклическая вольтамперограмма индия(III) в хлорнокислом диметилформамидсодержащем фоновом электролите ( $C_{\text{In(III)}}=0,0005$  моль/л, 0,1 М  $\text{NaClO}_4$ ,  $C_{\text{ДМФ}}=4,3$  М,  $v=0,20$  В/с, 1 - фон)

Увеличение концентрации ДМФ в фоновом электролите приводит к смещению потенциала электровосстановления индия(III) в область более отрицательных значений, а увеличение содержания ДМС – в область более положительных



значений. Изменение концентрации ДМФ в электролите от 1,0 до 6,5 М приводит к сдвигу потенциала катодного пика тока индия(III) в область более отрицательных значений на 66 мВ, в ДМС-содержащих средах при увеличении концентрации органического растворителя от 1,0 М до 6,5 М – на 65 мВ в область более положительных значений. Индий восстанавливается необратимо с участием 3 электронов во всем изученном интервале концентраций ДМФ и ДМС в соответствии с уравнениями электрохимических реакций:



при этом предельный ток электровосстановления индия(III) носит диффузионно-кинетический характер (коэффициент Семерано (рисунки 9, 10) изменяется в пределах от 0,45 до 0,35).

На основании данных о равновесных потенциалах индия в отсутствии и в присутствии различных содержаний ДМФ и ДМС в соответствии с уравнением (5.13), для найденных значений констант устойчивости величины  $pK_y$  сольватных комплексов In(III) соответствуют 2,65 (ДМФ) и 2,76 (ДМС).

Значения коэффициентов диффузии In(III) в диметилформамидных электролитах выше значений для диметилсульфоксидсодержащих сред. В таблицах 12 и 13 приведены вольтамперометрические характеристики индия(III) в хлорнокислых растворах ДМФ и ДМС.

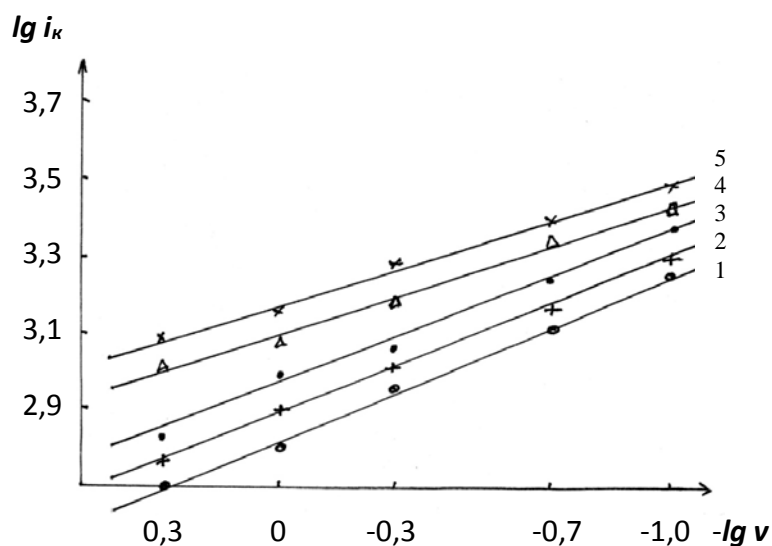


Рисунок 9 – Зависимость плотности катодного тока  $\text{In(III)}$  от скорости сканирования потенциала в растворах с различной концентрацией ДМФ ( $C_{\text{In(III)}} = 0,0005$  моль/л,  $C_{\text{ДМФ}}$ , М: 1 - 1,08; 2 - 2,15; 3 - 4,30; 4 - 5,40; 5 - 6,48)

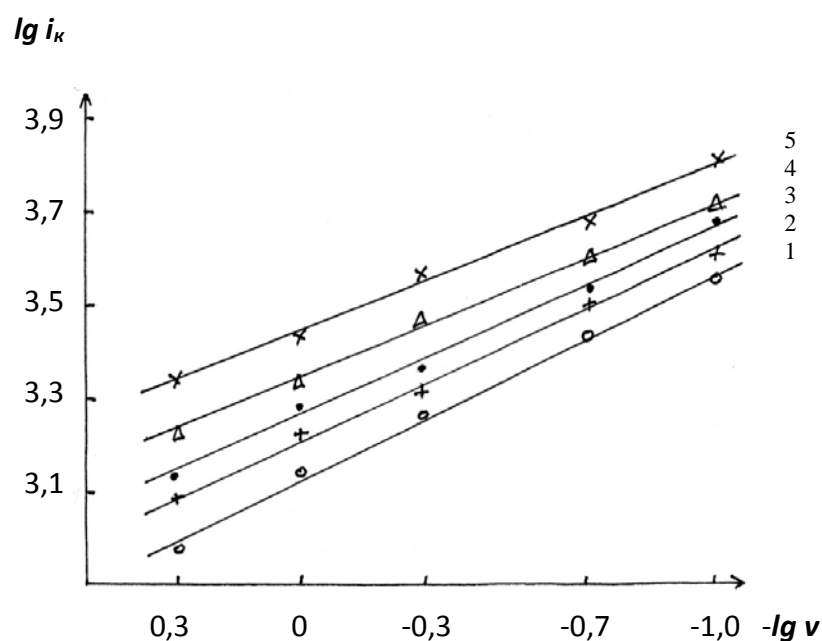


Рисунок 10 – Зависимость плотности катодного тока  $\text{In(III)}$  от скорости сканирования потенциала в растворах с различной концентрацией ДМС ( $C_{\text{In(III)}} = 0,0005$  моль/л,  $C_{\text{ДМС}}$ , М: 1 - 1,13; 2 - 2,25; 3 - 4,50; 4 - 5,60; 5 - 6,72)

Таблица 12

Вольтамперометрические характеристики  
индия(III) в диметилформаимидсодержащих  
хлорнокислых электролитах

( $C_{\text{In(III)}}=0,0005$  моль/л; 0, 1 М NaClO<sub>4</sub>,  $t = 25 \pm 0,1$  °С, нас.к.э.)

$C_{\text{ДМФ}}$ $M$	$\nu_{\text{скан.}}$ $B/c$	$E_k$ $-B$	$E_a$ $-B$	$I_k \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_a \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_k \cdot 10^3$ (расч.) $A/cm^2$	$D \cdot 10^5$ $cm^2/c$
1,08	0,1	1,282	0,744	0,58	0,97	0,56	1,86
	0,2	1,287	0,748	0,79	1,32	0,79	
	0,5	1,298	0,760	1,15	1,93	1,25	
	1,0	1,310	0,770	1,62	2,72	1,77	
	2,0	1,326	0,789	1,99	3,34	2,11	
2,15	0,1	1,308	0,770	0,51	0,85	0,50	1,53
	0,2	1,317	0,778	0,71	1,19	0,71	
	0,5	1,324	0,784	0,98	1,64	1,12	
	1,0	1,338	0,799	1,29	2,16	1,34	
	2,0	1,347	0,806	1,73	2,90	1,96	
4,30	0,1	1,316	0,776	0,42	0,70	0,40	0,95
	0,2	1,320	0,780	0,56	0,94	0,56	
	0,5	1,328	0,788	0,89	1,49	0,88	
	1,0	1,339	0,801	1,05	1,77	1,25	
	2,0	1,352	0,811	1,32	2,21	1,77	
5,40	0,1	1,335	0,789	0,38	0,63	0,34	0,70
	0,2	1,340	0,798	0,46	0,71	0,48	
	0,5	1,349	0,808	0,66	1,10	0,76	
	1,0	1,357	0,814	0,91	1,51	1,07	
	2,0	1,369	0,830	0,98	1,72	1,07	
6,48	0,1	1,348	0,809	0,33	0,56	0,20	0,23
	0,2	1,353	0,815	0,41	0,67	0,36	
	0,5	1,361	0,827	0,53	0,89	0,48	
	1,0	1,372	0,833	0,71	1,19	0,65	
	2,0	1,384	0,846	0,83	1,39	0,87	

Таблица 13

Вольтамперометрические характеристики  
индия(III) в диметилсульфоксидсодержащих  
хлорнокислых электролитах

( $C_{\text{In(III)}}=0,0005$  моль/л; 0,1 М NaClO<sub>4</sub>,  $t = 25 \pm 0,1$  °C, нас.к.э.)

$C_{\text{ДМС}}$ $M$	$\nu_{\text{скан.}}$ $B/c$	$E_k$ $-B$	$E_a$ $-B$	$I_k \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_a \cdot 10^3$ (эксп.) $A/cm^2$	$I_k \cdot 10^3$ (расч.) $A/cm^2$	$D \cdot 10^5$ $cm^2/c$
1,13	0,1	0,975	0,387	0,28	0,71	0,24	0,36
	0,2	0,979	0,391	0,37	0,93	0,32	
	0,5	0,987	0,400	0,60	1,52	0,56	
	1,0	0,999	0,412	0,74	1,87	0,69	
	2,0	1,022	0,434	1,08	2,71	0,96	
2,25	0,1	0,944	0,352	0,25	0,63	0,23	0,27
	0,2	0,952	0,360	0,32	0,80	0,28	
	0,5	0,960	0,367	0,49	1,24	0,43	
	1,0	0,972	0,379	0,60	1,52	0,59	
	2,0	0,981	0,388	0,82	2,09	0,84	
4,50	0,1	0,926	0,337	0,20	0,49	0,19	0,22
	0,2	0,930	0,340	0,29	0,73	0,27	
	0,5	0,939	0,345	0,44	1,09	0,42	
	1,0	0,951	0,359	0,52	1,31	0,59	
	2,0	0,964	0,373	0,75	1,91	0,84	
5,60	0,1	0,918	0,325	0,19	0,47	0,19	0,16
	0,2	0,925	0,332	0,25	0,62	0,26	
	0,5	0,938	0,344	0,34	0,87	0,40	
	1,0	0,946	0,352	0,46	1,17	0,54	
	2,0	0,958	0,364	0,62	1,59	0,64	
6,72	0,1	0,910	0,314	0,16	0,40	0,17	0,14
	0,2	0,916	0,320	0,19	0,48	0,20	
	0,5	0,929	0,332	0,29	0,74	0,28	
	1,0	0,940	0,344	0,36	0,92	0,43	
	2,0	0,951	0,354	0,45	1,14	0,52	

Катодные токи  $\text{In(III)}$  в изученных условиях линейно зависят от его содержания в растворе в области концентраций  $2,0 \cdot 10^{-5} \div 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{In(III)}$ . Ионы  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Pb(IV)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Se(IV)}$ ,  $\text{Te(IV)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  не оказывают влияния на вольтамперометрические характеристики  $\text{In(III)}$ , ионы  $\text{Sc(III)}$  и редкоземельных элементов, а также ионы  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  влияют на форму вольтамперограммы  $\text{In(III)}$  и их присутствие в растворе необходимо учитывать. Как и в случае с  $\text{Ga(III)}$ , в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих хлорнокислых фоновых электролитах  $\text{In(III)}$  восстанавливается с образованием хорошо выраженных пиков предельного тока, величина которого линейно зависит от содержания  $\text{In(III)}$  в растворе, при этом на форму и величину аналитического сигнала  $\text{In(III)}$  не оказывают влияния сопутствующие элементы, что позволяет рекомендовать данные фоновые электролиты для селективного определения индия(III) в сложных по химическому составу объектах. С учетом величины разности потенциалов электровосстановления индия(III) и галлия(III) в МОРС ( $\Delta E_{\text{In/Ga}}$ ), которая достигает значения 600 мВ при добавлении в диметилформамидсодержащий раствор индия(III) аликвоты диметилсульфоксида до концентрации  $C_{\text{ДМС}} = 2$  моль/л, возможно прямое вольтамперометрическое определение индия в присутствии 100-кратного количества галлия.

Известно, что индий содержится в сплавах галлия, имеющих практическое значение в технике и технологии, на уровне целочисленных процентов. Как правило, существующие способы определения индия в таких объектах предусматривают отделение основы либо маскировку компонентов матрицы. Особенности вольтамперометрического поведения ин-

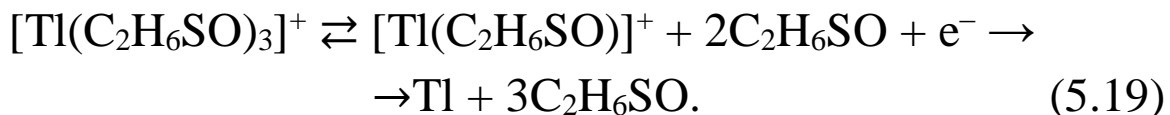
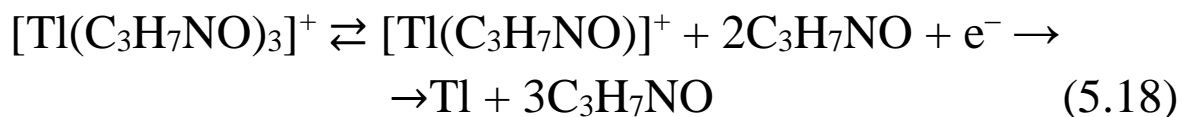
дия(III) на фоне ДМФ-содержащих минерально-органических электролитах в присутствии ДМС положены в основу разработанной методики прямого определения индия в сплавах галлия.

*Выполнение определения:* навеску сплава галлия (0,1-0,2 г) растворяют в 0,1 М  $\text{HClO}_4$  при нагревании. Полученный раствор охлаждают, устанавливают  $\text{pH} = 4$  добавлением необходимого количества раствора едкого натра, количественно переносят в мерную колбу емк.  $25 \text{ см}^3$  и доводят объем до метки дистиллированной водой. Для определения индия аликвоту полученного раствора 10 мл переносят в мерную колбу емк.  $25 \text{ см}^3$ , добавляют 9 мл ДМФ, 5 мл ДМС, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту рабочего раствора помещают в электролитическую ячейку и производят запись катодной вольтамперограммы в интервале от -0,9 до -1,3 В со скоростью сканирования потенциала 0,2 В/с, регистрируя пик тока при -1,15 В. Расчет содержания индия в сплаве устанавливают по методу добавок с использованием стандартного раствора индия(III).

Таллий(III) восстанавливается на электроде в области анодных потенциалов, где ДМФ и ДМС электрохимически нестабильны (см. табл. 2), что затрудняет работу с ними при потенциалах, соответствующих восстановлению таллия(III). Электровосстановление таллия(I) на РКЭ из органических сред протекает, как правило, обратимо и заканчивается образованием амальгамы; некоторая необратимость наблюдается лишь в отдельных растворителях [2]. Волны на поляризационных кривых имеют диффузионный характер, при этом прослеживается зависимость потенциала восстановления от природы и концентрации фона. Ион таллия(I) характеризуется

малым эффективным зарядом и, следовательно, небольшой склонностью к сольватации. Электродный процесс при восстановлении комплексов таллия с органическими лигандами осложнен адсорбцией. Анодное окисление таллия в органических средах протекает стадийно, во всех изученных растворителях обнаруживаются ионы  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ , при этом так же, как и в случае  $In^{3+}$ , скорость процесса окисления контролируется отщеплением первого или последнего электрона.

На фоне 0,1 М раствора перхлората натрия в присутствии 2 – 6 М ДМФ таллий(I) восстанавливается на электроде в области потенциалов  $-0,45 \div -0,46$  В (нас.к.э.). Электродный процесс протекает квазиобратимо при диффузионном контроле предельного тока (коэффициент Семерано принимает значения от 0,48 до 0,50 в зависимости от содержания ДМФ). В присутствии 2 – 6 М ДМС  $Tl(I)$  восстанавливается на РКЭ в области потенциалов  $-0,46 \div -0,47$  В, электродный процесс протекает также квазиобратимо при диффузионном контроле предельного тока (коэффициент Семерано равен 0,50 при  $C_{ДМС} = 5$  М). На основании зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена таллия(I) от логарифма концентраций ДМФ и ДМС установлен состав сольватных комплексов таллия(I), преобладающих в объеме раствора и разряжающихся на электроде при протекании следующих электрохимических реакций:



Устойчивость сольваток комплексов таллия(I), образующихся в растворах диметилформаида и диметилсульфоксида, характеризуется значениями  $pK_y$ , равными 0,18 и 0,26.

Прямо пропорциональная зависимость предельного тока таллия(I) от его содержания в растворах ДМФ и ДМС соблюдается в области концентраций от  $4,0 \cdot 10^{-5}$  до  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $Tl(I)$ .

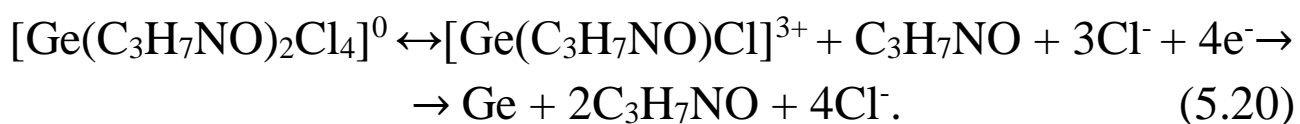
### 5.2.2. Германий, олово, свинец

В литературе имеются сведения об электровосстановлении галогенидов германия (II) и германия(IV) из органических сред до металлического состояния, при этом особенно благоприятны для восстановления растворы в гидроксилсодержащих органических соединениях, в частности, в многоатомных спиртах, содержащих ОН-группы, находящиеся у соседних атомов углерода (этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин и др.) [2]. Судя по кривым поляризации, можно предположить наличие ступенчатого восстановления  $Ge(IV)$  через промежуточное образование  $Ge(II)$ . Отмечено, что для водно-органических систем наблюдается снижение степени необратимости катодного процесса с увеличением содержания органической составляющей. Вольтамперометрическое поведение  $Ge(IV)$  в минерально-органических фоновых электролитах с высокой сольватирующей способностью ранее не обсуждалось.

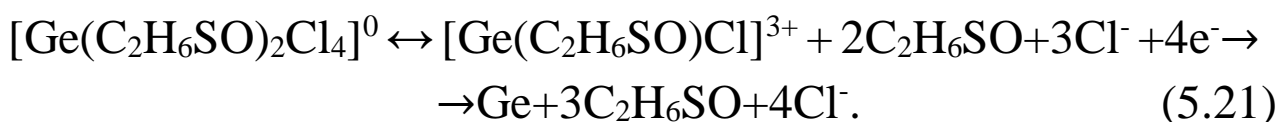
Введение диметилформаида в хлоридные растворы германия(IV) (0,1 М  $NH_4Cl$ ) способствует формированию аналитического сигнала деполяризатора в области  $-1,1 \div -1,2$  В (нас.к.э.) в условиях линейной развертки потенциала при ско-



ростях сканирования, не превышающих 0,2 В/с. Электровосстановление германия(IV) в растворах, содержащих от 3 до 6 М ДМФ, протекает квазиобратимо с диффузионно-кинетическим контролем предельного тока, при этом в электродном процессе принимают участие четыре электрона. С учетом найденных зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена германия от логарифмов концентраций ДМФ и хлорида можно записать следующее уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях:



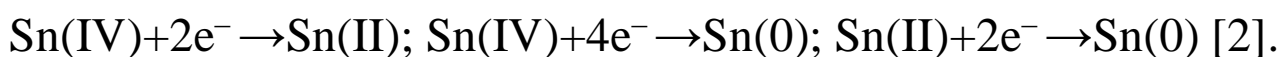
В диметилсульфоксидсодержащих хлоридных средах на вольтамперограмме германия(IV) фиксируется хорошо выраженный катодный максимум тока в области потенциалов от -1,2 до -1,3 В, высота которого линейно зависит от концентрации германия(IV) в растворе при ее значениях от  $2,0 \cdot 10^{-5}$  до  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. С увеличением содержания ДМС (от 3 до 6 М) в электролите потенциал восстановления Ge(IV) смещается в сторону более отрицательных значений, а предельный диффузионный ток увеличивается в 1,2-1,3 раза, при этом электродный процесс протекает квазиобратимо. На основании зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена германия от логарифмов концентраций ДМС и хлорида можно записать следующее уравнение электрохимической реакции с участием Ge(IV), протекающей в хлоридных диметилсульфоксидных средах:



Найденным значениям констант устойчивости комплексов германия(IV), образующихся в хлоридных диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворах соответствуют величины  $pK_y$ , равные 1,31 и 1,40.

С учетом полученных вольтамперометрических характеристик германия(IV) в указанных условиях можно рекомендовать диметилсульфоксидсодержащие хлоридные растворы в качестве фоновых сред для электрохимического определения его малых количеств.

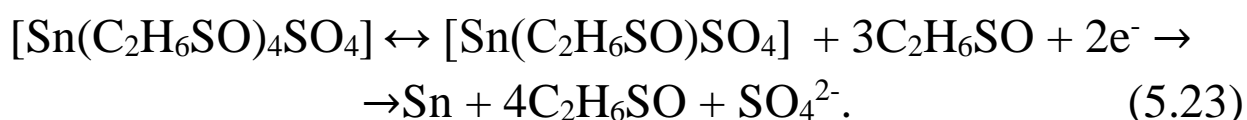
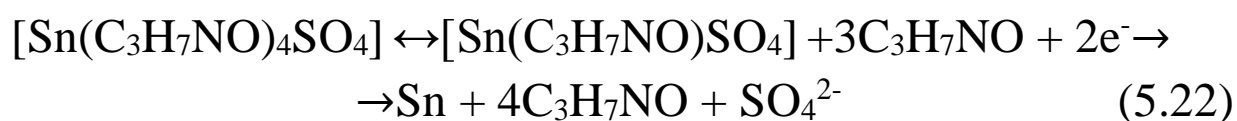
Процессы электровосстановления олова из органических сред изучены недостаточно, имеются некоторые сведения для галогенидов Sn(IV) и ионов с органическими лигандами. Так, по результатам полярографических измерений и электролиза установлено, что при восстановлении тетрагалогенидов олова на катоде происходят следующие реакции:



Течение той или иной реакции определяется фоновым электролитом и плотностью тока; процессы необратимы как на инертном, так и на ртутном капельном электродах. В случае галогенидов Sn(II) общий катодный ток соответствует электровосстановлению олова(II) до олова(0). Комплексы двухвалентного олова с органическими лигандами восстанавливаются на РКЭ в адсорбированном состоянии. Данные по вольтамперометрическому поведению Sn(II) в растворах МОРС в литературе не приводятся.

В 4 М диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих сернокислых электролитах (1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) олово(II) восста-

навливаются на РКЭ в области потенциалов от -0,45 до -0,50 В (нас.к.э.), образуя катодные пики тока, высота которых линейно зависит от содержания Sn(II) в растворе в области его концентраций  $1,5 \cdot 10^{-5} \div 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, причем значения предельных токов в растворах ДМС превышают таковые для диметилформамидных сред в 1,5 раза. Электродный процесс в том и в другом случае протекает необратимо с участием двух электронов с адсорбционным вкладом в значение предельного тока (коэффициент Семерано изменяется от 0,65 до 0,72). Найденные зависимости равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена олова от логарифмов концентраций ДМФ, ДМС и сульфата свидетельствуют о том, что электрохимические реакции восстановления олова(II) в данных условиях протекают в соответствии с уравнениями:

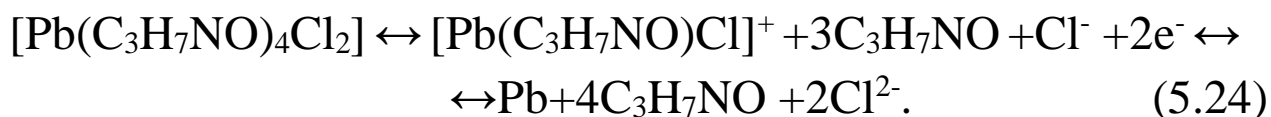


Найденным величинам констант устойчивости смешанных сульфатодиметилформамидных и сульфатодиметилсульфоксидных комплексов олова(II), преобладающих в объеме раствора, соответствуют значения  $pK_y$ , равные 1,52 и 1,65 соответственно.

Для вольтамперометрического поведения свинца в простых перхлоратных и комплексных органических электролитах характерно протекание обратимого одноступенчатого электровосстановления с линейной зависимостью между пре-

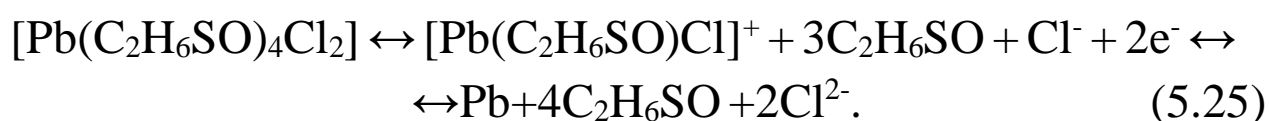
дельным диффузионным током и концентрацией ионов свинца(II) в растворе, при этом скорость катодного процесса меньше, чем в водных средах [2]. Количественные характеристики электровосстановления свинца(IV) в органических растворителях не получены из-за сильного искажения его волны.

Электровосстановление свинца(II) в растворах МОРС протекает обратимо с участием 2 электронов при диффузионном контроле предельного тока, который линейно зависит от содержания Pb(II) в растворе в диапазоне концентраций от  $1,0 \cdot 10^{-5}$  до  $6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В хлористоводороднокислых (0,1 М KCl, pH = 2) ДМФ-содержащих средах при изменении концентрации диметилформамида от 0,5 до 5,0 М потенциал катодного максимума тока Pb(II) смещается в сторону более отрицательных значений и достигает величины -0,44 В (нас.к.э.), при этом вольтамперограмма свинца(II) не искажается побочными максимумами. Характер зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена свинца от логарифма концентраций ДМФ и хлорида свидетельствует о преобладании в объеме раствора комплексных частиц состава  $[Pb(C_3H_7NO)_2Cl_2]^{2+}$  и разряде на электроде частиц состава  $[Pb(C_3H_7NO)Cl]^+$ , что можно представить следующим уравнением электрохимической реакции:



В диметилсульфоксидсодержащих фоновых электролитах ( $C_{ДМС} = 5$  М) Pb(II) восстанавливается на электроде с образованием хорошо выраженного пика тока при  $E = -0,46$  В (нас.к.э.). Как и в случае с ДМФ, потенциал электровосста-

новления свинца(II) смещается в область более отрицательных значений при увеличении содержания ДМС в растворе, а четкая вольтамперограмма фиксируется при скорости сканирования потенциала  $v = 0,2$  В/с. На основании зависимостей равновесного потенциала и тока обмена свинца от концентрации ДМС и хлорида можно записать уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях:



Устойчивость образующихся в данных условиях комплексов свинца(II) характеризуется найденными значениями  $pK_y$ , равными 1,68 и 1,73 для диметилформамидных и диметилсульфоксидных сред соответственно.

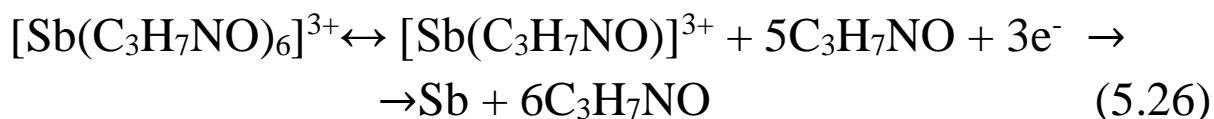
ДМФ- и ДМС-содержащие хлористоводороднокислые растворы, обеспечивающие условия формирования четких аналитических сигналов свинца(II), позволяют рекомендовать их в качестве перспективных фоновых электролитов для определения его малых содержаний в природных и технических объектах.

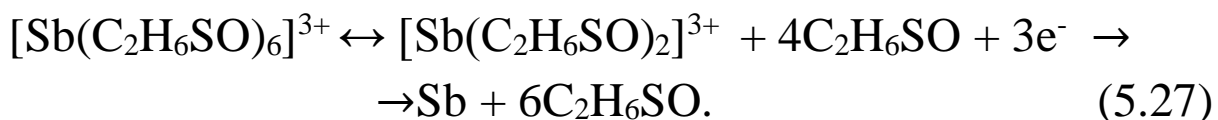
### 5.2.3. Сурьма, висмут

Известно, что сурьма(III) и висмут(III) дают полярографические волны во многих органических растворителях; процесс электровосстановления изучен, в основном, на галогенидных солях [2]. Отмечается, что значения катодных потенциалов ионов  $\text{Sb(III)}$  и  $\text{Bi(III)}$  более положительны, чем в водных растворах, а наблюдаемые катодные токи имеют диффу-

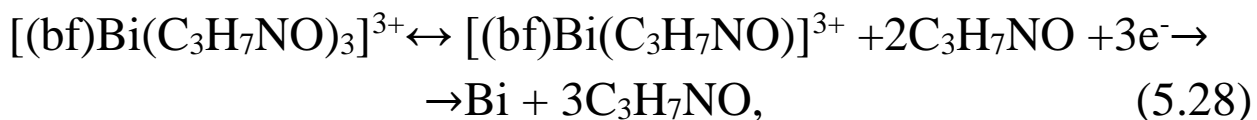
зионную природу. Для водно-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью данные закономерности не изучены. Анодное окисление сурьмы протекает стадийно с образованием  $\text{Sb}^+$  и  $\text{Sb}^{3+}$  (ацетамид), замедленной является вторая стадия отщепления двух электронов от однозарядного иона сурьмы.

Электровосстановление сурьмы(III) в растворах МОРС, содержащих ДМФ и ДМС, протекает в области потенциалов от -0,32 до -0,36 В (нас.к.э), характеризуется достаточно высокими значениями предельных токов и сдвигом потенциалов катодных пиков токов в область более отрицательных значений. Так, в кислых нитратных растворах диметилформамида при изменении его содержания от 2 М до 6 М  $\Delta E$  составляет 80 мВ, а в случае диметилсульфоксида – 140 мВ, что связано с образованием в объёме раствора сольватных комплексов  $\text{Sb(III)}$ , имеющих различную устойчивость (для вычисленных в соответствии с уравнением (5.13) констант устойчивости комплексов им соответствуют значения  $pK_y^{\text{ДМФ}} = 1,33$  и  $pK_y^{\text{ДМС}} = 2,05$ ). Электродный процесс протекает необратимо с участием трёх электронов при диффузионном контроле предельного тока, который линейно зависит от содержания сурьмы(III) в растворе в области концентраций от  $6,5 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Sb(III)}$ . На основании зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов тока обмена сурьмы от логарифмов концентраций ДМФ и ДМС в растворе можно записать следующие уравнения электрохимических реакций, протекающих в данных условиях:





Введение 2 – 6 М ДМФ в ацетатные буферные растворы (рН 4,7) висмута(III) приводит к формированию катодного пика тока в области потенциалов от -0,20 до -0,23 В (нас.к.э.). Электродный процесс необратим и протекает с участием трех электронов, предельный диффузионный ток прямо пропорционален содержанию Bi(III) в растворе в области его концентраций от  $4,0 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при этом линейные зависимости соблюдаются лишь в 4,5-5,5 М диметилформамидных электролитах. Анализ величин равновесных потенциалов и токов обмена висмута в зависимости от концентрации ДМФ в растворе свидетельствует о протекании электрохимической реакции в соответствии с уравнением:

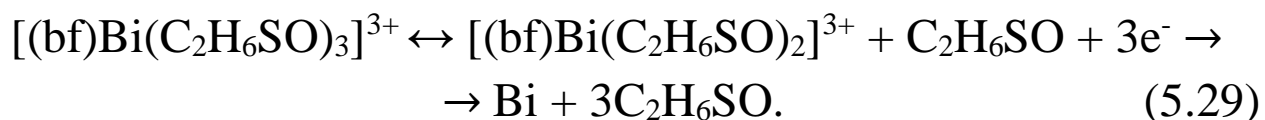


где (bf) – буферное окружение.

Рассчитанной константе устойчивости сольватного комплекса  $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]^{3+}$  соответствует значение  $pK_y = 1,14$ .

В диметилсульфоксидных ацетатных электролитах висмут(III) восстанавливается на РКЭ при потенциале -0,24 В (6 М ДМС) с образованием хорошо выраженного пика тока, величина которого прямо пропорциональна содержанию Bi(III) в растворе в области значений  $2,0 \cdot 10^{-4} \div 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л при концентрации ДМС от 4,0 до 6,0 М. Электровосстановление протекает необратимо с участием трех электронов при диффузионном контроле предельного тока. На основании за-

висимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена висмута от логарифма концентрации ДМС можно записать следующее уравнение электрохимической реакции, протекающей с участием сольватных диметилсульфоксидных комплексов висмута(III):



Рассчитанной константе устойчивости сольватного комплекса  $[Bi(C_2H_6SO)_3]^{3+}$  соответствует значение  $pK_y = 1,16$ .

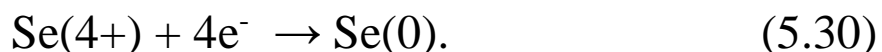
#### 5.2.4. Селен, теллур

Сведения об электрохимическом поведении селена(IV) в водных неорганических растворах при различных значениях pH и ионной силы достаточно полно представлены в литературе [117-120]. Минерально-органические электролиты, содержащие органические растворители с высокой сольватирующей способностью, как фоновые среды для вольтамперометрического определения селена в литературе не описаны. Имеются лишь сведения по электровосстановлению селенит-ионов на ртутном капающем электроде в щелочных водных растворах диметилформамида, ацетонитрила и некоторых других растворителях [121]. Указывается, что электродный процесс необратим, а токи носят диффузионный характер, причем механизм электродной реакции не меняется при изменении содержания органического растворителя. Методами поляризационных кривых и электролиза изучено электровосстановление селена(IV) в алифатических спиртах, этиленгли-



коле и уксусной кислоте, установлено, что наряду с основной реакцией восстановления Se(IV) до металлического состояния в данных условиях может происходить частичное восстановление до двухзарядных ионов [2].

В сернокислых ДМФ- и ДМС-содержащих растворах селен(IV) необратимо восстанавливается на электроде с образованием хорошо выраженного пика тока в области потенциалов от -0,7 до -0,9 В (нас.к.э.) в соответствии с общей схемой [122]:

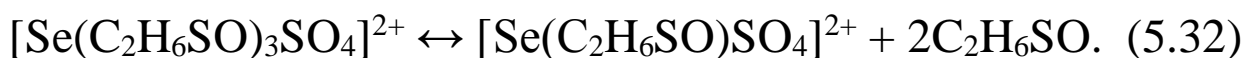
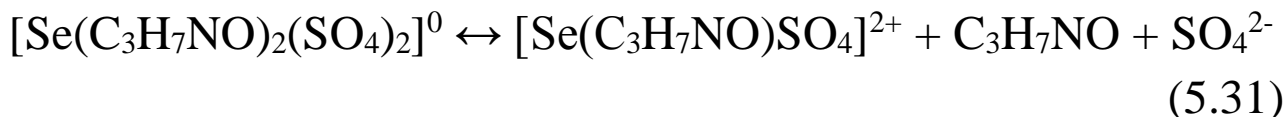


Возможность протекания данной электродной реакции по предложенной схеме можно объяснить как влиянием среды, так и условиями поляризации электрода (сравнительно концентрированные минерально-органические растворы и высокие скорости сканирования потенциала). Необходимо также отметить, что на вольтамперограмме Se(IV) в данных условиях не наблюдается острый максимум, характерный для процесса с участием форм Э(2-) [123, 124]. Значения коэффициента Семерано (0,50 – 0,60), найденные для сернокислых диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих растворов, свидетельствуют о диффузионном контроле предельного катодного тока Se(IV), причем диффузионные токи Se(IV) в ДМС-содержащих электролитах превосходят токи в диметилформамидных средах и прямо пропорциональны содержанию селена в растворе в области его концентраций  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В таблице 14 приведены электрохимические характеристики селена в сернокислых растворах ДМФ и ДМС.

Электрохимические характеристики селена  
в сернокислых растворах ДМФ и ДМС  
( $C_{\text{Se(IV)}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,50$  моль/л,  $v = 0,2$  В/с)

$C_{\text{OP}},$ моль/л	$-E_k, \text{ В}$	$-E_a, \text{ В}$	$i_k \cdot 10^3, \text{ А/см}^2$	$i_a \cdot 10^3, \text{ А/см}^2$	$-E_{\text{равн.}}, \text{ В}$	$i_0 \cdot 10^4, \text{ А/см}^2$
ДМФ, $\alpha = 0,47, \beta = 0,39, D = 0,24 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$						
0,52	0,85	0,82	8,29	1,23	0,83	7,64
1,04	0,86	0,83	8,00	1,19	0,84	7,43
2,08	0,87	0,84	7,70	1,01	0,85	6,78
4,16	0,87	0,84	7,50	0,87	0,85	6,25
5,20	0,88	0,85	7,44	0,82	0,86	5,56
ДМС, $\alpha = 0,46, \beta = 0,40, D = 3,37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$						
0,57	0,83	0,81	8,44	1,05	0,82	9,84
1,14	0,82	0,80	8,65	0,97	0,81	9,60
2,26	0,82	0,79	9,25	0,81	0,80	7,91
4,52	0,81	0,78	10,01	0,74	0,78	6,70
5,66	0,79	0,77	11,28	0,68	0,77	6,06

С учетом возможности образования в сернокислых растворах сульфатных комплексов селена(IV) [125], на основании зависимостей равновесных потенциалов и токов обмена селена от изменения концентрации сульфат-ионов и концентраций ДМФ и ДМС, представленных на рисунке 11, можно говорить о существовании в растворе следующих равновесий, предшествующих собственно электродной реакции [70]:



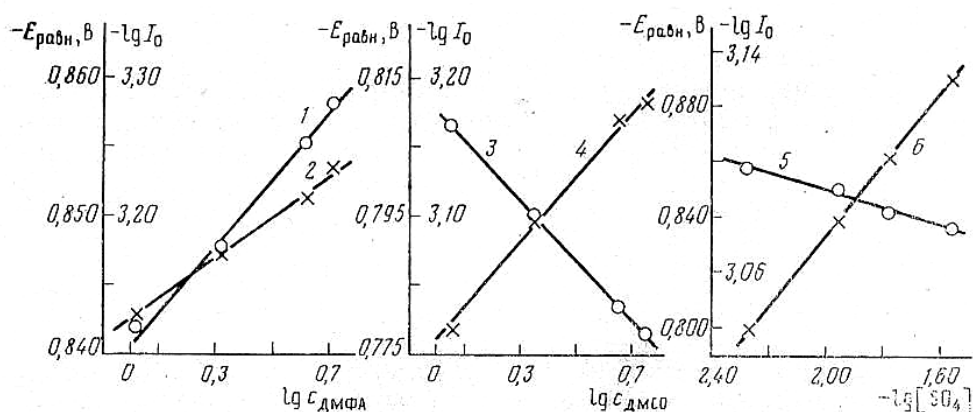


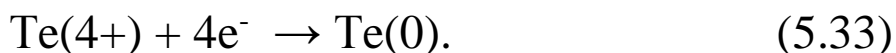
Рисунок 11 – Зависимость равновесных потенциалов (1,3,5) и токов обмена (2,4,6) селена от концентраций ДМФ (1,2), ДМС (3,4) в сернокислых растворах и от  $-\lg [SO_4]$  в ДМФ-растворе (5,6)

На вольтамперометрическое поведение  $Se(IV)$  в сернокислых растворах диметилформамида и диметилсульфоксида в области содержаний органического компонента  $30 \div 60$  об.% не оказывают влияния 100-кратные количества  $In(III)$ ,  $Ga(III)$ ,  $Sn(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $As(V)$ ,  $Bi(III)$ , 5-кратные количества  $Ge(IV)$  и равные количества  $Sb(V)$ , что создает благоприятные условия для определения селена в сложных по химическому составу объектах.

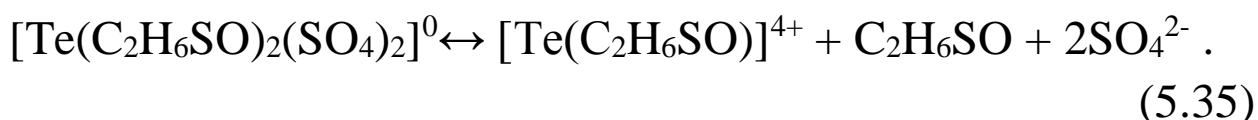
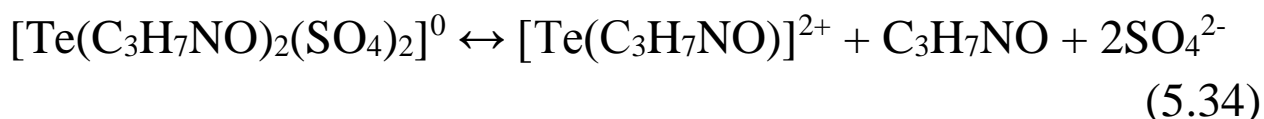
Исследованию электрохимического поведения теллура(IV) в водных неорганических электролитах посвящен ряд работ [117, 124, 126, 127], в которых достаточно подробно описаны кинетика и механизм электровосстановления  $Te(IV)$  в кислых, нейтральных и щелочных средах в присутствии различных ионов фона. Из неводных и смешанных водно-органических сред изучены спиртовые, уксуснокислые, этиленгликолевые и водно-спиртовые (воды не более 2 %) среды, показано, что в ацетатных и спиртовых растворах  $Te(IV)$  вос-

становливаются на электроде до  $\text{Te}(0)$  с частичным восстановлением до  $\text{Te}(\text{II})$  [2].

Вольтамперометрическое поведение теллура(IV) на фоне минерально-органических растворов, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью, имеет ряд особенностей [122]. Так, в сернокислых растворах ДМФ в области низких и средних содержаний растворителя предельный катодный ток  $\text{Te}(\text{IV})$  контролируется диффузией, тогда как в диметилсульфоксидных электролитах диффузионный характер предельного тока наблюдается в области средних и высоких содержаний ДМС, при этом линейная зависимость между значениями тока  $\text{Te}(\text{IV})$  и его содержанием в растворе сохраняется в пределах от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Te}(\text{IV})$ . В данных условиях процесс электровосстановления необратим и протекает в соответствии с общей схемой:



Возможность образования в сернокислых растворах сульфатных комплексов теллура(IV) [128], а также форма зависимостей равновесных потенциалов и токов обмена теллура от изменения концентрации сульфат-ионов и концентраций ДМФ и ДМС, представленных на рисунке 12, свидетельствует о существовании в растворе следующих равновесий, предшествующих собственно электродному процессу [70]:



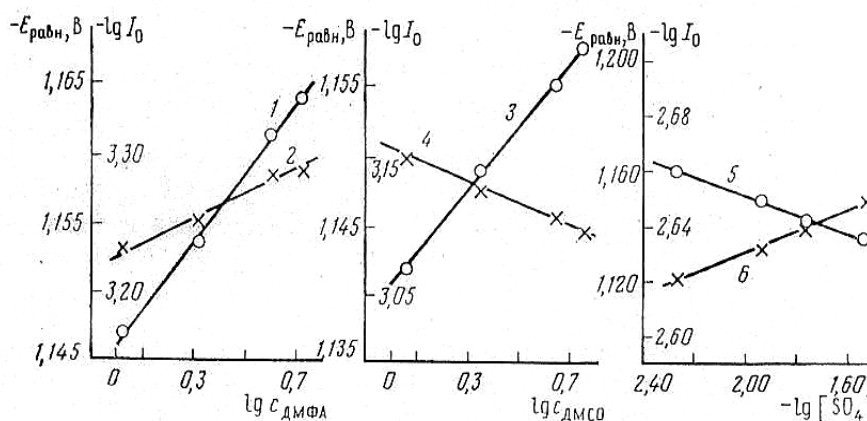


Рисунок 12 – Зависимость равновесного потенциала (1,3,5) и тока обмена (2,4,6) теллура от концентрации ДМФ (1,2), ДМС (3,4) в сернокислых растворах и от  $-\lg [\text{SO}_4]$  в ДМФ-растворе (5,6)

В таблице 15 приведены электрохимические характеристики  $\text{Te(IV)}$  в сернокислых растворах ДМФ и ДМС.

Таблица 15

Электрохимические характеристики теллура в сернокислых растворах ДМФ и ДМС  
( $C_{\text{Te(IV)}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,50$  моль/л,  $v = 0,2$  В/с)

$C_{\text{ор}},$ моль/л	$-E_{\kappa},$ В	$-E_{\alpha},$ В	$i_{\kappa} \cdot 10^3,$ А/см <sup>2</sup>	$i_{\alpha} \cdot 10^3,$ А/см <sup>2</sup>	$-E_{\text{равн}},$ В	$i_0 \cdot 10^4,$ А/см <sup>2</sup>
ДМФ, $\alpha = 0,46, \beta = 0,39, D = 0,91 \cdot 10^{-6}$ см <sup>2</sup> /с						
0,52	1,21	1,09	18,85	1,18	1,14	6,10
1,04	1,21	1,09	18,39	1,12	1,15	5,73
2,08	1,22	1,10	18,22	1,09	1,15	5,62
4,16	1,22	1,10	17,64	1,02	1,16	5,40
5,20	1,23	1,12	12,44	0,83	1,17	5,20
ДМС, $\alpha = 0,45, \beta = 0,39, D = 3,88 \cdot 10^{-6}$ см <sup>2</sup> /с						
0,57	1,21	1,10	28,79	5,42	1,13	5,38
1,14	1,22	1,11	29,32	4,88	1,15	7,18
2,26	1,23	1,12	32,13	4,85	1,15	7,43
4,52	1,23	1,12	33,69	4,60	1,15	7,82
5,66	1,24	1,14	34,53	4,45	1,16	8,69

Следует отметить, что влияние ДМС на вольтамперометрическое поведение теллура(IV) и селена(IV) в сернокислых растворах более выражено, чем в случае с ДМФ. С увеличением содержания диметилсульфоксида в смешанном электролите потенциал восстановления  $\text{Te(IV)}$  сдвигается в сторону более отрицательных значений, а потенциал  $\text{Se(IV)}$  – в сторону менее отрицательных, что создает благоприятные условия для селективного разрешения аналитических сигналов селена и теллура: разность потенциалов катодных пиков тока в концентрированных (порядка 50 об.% органического растворителя) растворах фоновых электролитов составляет величину 460 мВ. В менее концентрированных электролитах проявляется взаимное влияние теллура и селена, выражающееся в неконтролируемых вариациях высоты катодных волн. На вольтамперометрическое поведение  $\text{Te(IV)}$  в сернокислых растворах диметилформамида и диметилсульфоксида также не оказывают влияния 100-кратные количества  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ , 5-кратные количества  $\text{Ge(IV)}$  и равные количества  $\text{Sb(V)}$ , что создает благоприятные условия для селективного определения теллура и селена в сложных по составу объектах, при этом совместное определение селена и теллура в ДМФ-содержащих электролитах возможно при 50-кратных, а в ДМС-содержащих электролитах – при 80-кратных количествах по отношению друг к другу [129]. На рисунке 13 приведена вольтамперограмма селена(IV) и теллура(IV) на фоне сернокислого раствора в присутствии 40 об.% ДМС, в таблице 16 – результаты одновременного определения селена и теллура в модельных растворах, содержащих 50-кратные избытки галлия, индия, мышьяка и висмута.

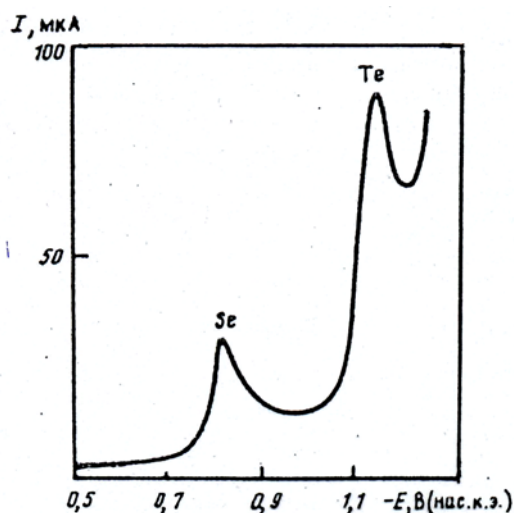


Рисунок 13 – Вольтамперограмма  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворов селена(IV) и теллура(IV) на фоне 3,5 М сернокислого электролита в присутствии 40 об.% ДМС

Таблица 16

Результаты определения селена и теллура на фоне 3,5 М сернокислого электролита в присутствии 40 об.% ДМС  
( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

<i>Определяемый элемент</i>	<i>Введено, мг</i>	<i>Найдено, мг</i>
Se	5,8	$5,82 \pm 0,04$
Te	6,2	$6,22 \pm 0,06$
Se	6,5	$6,57 \pm 0,10$
Te	103,2	$103,18 \pm 0,05$
Se	96,4	$96,37 \pm 0,03$
Te	5,7	$5,77 \pm 0,06$

### ***5.3. Вольтамперометрия d-элементов в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих минерально-органических электролитах***

Современное состояние вольтамперометрии d-элементов с применением минерально-органических фоновых электролитов можно охарактеризовать следующими четырьмя моментами: 1 – установлены закономерности электрохимического

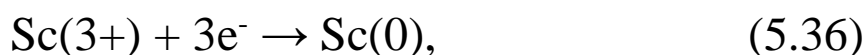
поведения металлокаатионов в электролитах на основе сильно-сольватирующих органических растворителей [71, 130-132]; 2 – описаны смешанные сольвато-комплексы, включающие в состав координационной сферы молекулы органических растворителей, образующиеся в объеме раствора и разряжающиеся на электроде [72, 133-135]; 3 – сформулирован принцип управления селективностью вольтамперометрического определения металлокаатионов в минерально-органических фоновых растворах с высокой сольватирующей способностью [71]; 4 – предложены эффективные методы вольтамперометрического определения легкогидролизующихся элементов с использованием новых фоновых электролитов [131,136]. В данном разделе рассмотрены процессы электрохимического восстановления ионов ряда d-металлов I-VIII групп периодической системы элементов Д.И Менделеева в смешанных водно-органических электролитах, содержащих диметилформамид и диметилсульфоксид, а также реакции комплексообразования, ответственные за формирование электрохимически активных частиц в растворах; описаны методики вольтамперометрического определения некоторых металлов, реализованные в аналитической практике.

### *5.3.1. Скандий, иттрий*

Известно, что электровосстановление скандия(III) в неводных растворах происходит в две ступени либо непосредственно до металлического состояния в зависимости от природы органического растворителя. Электродный процесс необратим, а с повышением рН среды степень необратимости уменьшается [2].



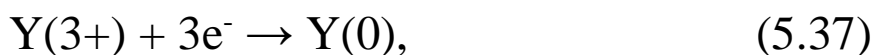
В смешанных водно-органических растворах на фоне 1,0 М раствора перхлората лития в смеси  $C_3H_7NO : C_2H_6SO : H_2O = 2,5 : 7,0 : 0,5$  (по объему) скандий(III) восстанавливается на РКЭ при потенциале -1,50 В (дон. Hg), образуя максимум тока, величина которого прямо пропорциональна содержанию Sc(III) в области его концентраций от  $2,0 \cdot 10^{-4}$  до  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Электродный процесс протекает необратимо в соответствии с общей схемой:



диффузионный характер предельного тока осложнен кинетически, при этом изменение объемных соотношений компонентов от заданного интервала искажает форму электроаналитического сигнала.

Иттрий(III) в неводных растворах также восстанавливается на РКЭ необратимо в две стадии или одностадийно до металла в зависимости от природы растворителя [2]. Сведения о вольтамперометрическом поведении иттрия(III) в растворах МОРС в литературе отсутствуют.

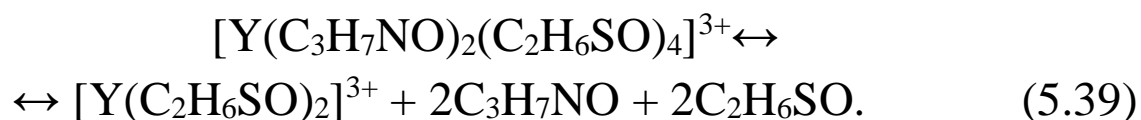
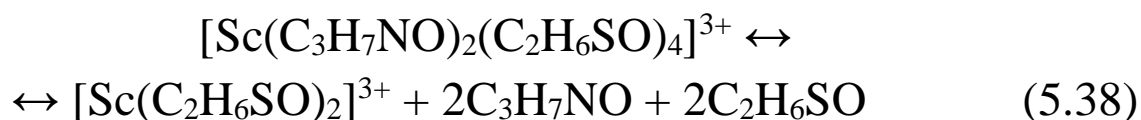
На фоне 1,0 М раствора перхлората лития в смеси  $C_3H_7NO : C_2H_6SO : H_2O = 2,5 : 7,0 : 0,5$  (по объему) иттрий(III) восстанавливается на электроде при потенциале -1,45 В (дон. Hg). Электродный процесс протекает необратимо в соответствии с общей схемой:



при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. В указанных условиях предельный ток линейно зависит от содержания Y(III) в растворе в области концентраций

от  $2,0 \cdot 10^{-4}$  до  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Так же, как и в случае Sc(III), отклонение концентраций компонентов электролита от оптимального соотношения для регистрации аналитического сигнала ухудшает его форму.

Для оценки состава образующихся в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексов скандия(III) и иттрия(III) с ДМФ и ДМС, в соответствии с уравнениями (5.11), (5.12) определены значения координационных чисел  $p_1$  и  $p_2$  по каждому из лигандов, на основании которых можно записать следующие уравнения диссоциации комплексов, предшествующей собственно электродному процессу:



Из приведенных уравнений следует, что в растворе преобладают смешанные диметилформамид-диметилсульфоксидные сольватные комплексы скандия(III) и иттрия(III) состава Me : ДМФ ; ДМС = 1 : 2 : 4, а электрохимически активными являются диметилсульфоксидсодержащие частицы состава Me : ДМС = 1 : 2.

### 5.3.2. Титан, цирконий, гафний

В органических растворителях менее основного характера, чем вода, возможно электровосстановление титана(IV) до титана(III), титана (II) и титана(0) [2, 4]. Четыреххлористый титан восстанавливается на РКЭ в ацетонитриле на фоне пер-

хлората тетраэтиламмония с образованием двух волн: первая соответствует анодному окислению ртути и одноэлектронному восстановлению  $Ti(IV)$  до  $Ti(III)$ , вторая – четырехэлектронному восстановлению  $Ti(IV)$  до металла. В ДМС наблюдается четырехступенчатое восстановление тетрахлорида титана(IV) с фиксированием всех промежуточных степеней окисления. Во всех случаях восстановление титана происходит из комплексных частиц, электродный процесс необратим, а предельный ток носит диффузионный характер. Титан(IV) восстанавливается на ртутном электроде в 2-18 М растворах фосфорной кислоты в области потенциалов от -0,45 до -0,56 В (дон. Hg), при этом электродный процесс меняет характер от необратимого до обратимого с увеличением концентрации  $H_3PO_4$  до 10 моль/л, а предельный ток контролируется диффузией во всем интервале концентрации фона [136].

В МОРС, содержащих смеси минеральных кислот и органических растворителей, электровосстановление титана(IV) имеет ряд особенностей. Так, в ортофосфорно-сернокислых растворах, содержащих ДМС,  $Ti(IV)$  необратимо восстанавливается до  $Ti(III)$  в соответствии с общей схемой:



с образованием хорошо выраженного пика тока при потенциале -0,22 В (дон. Hg). В электролите состава  $H_3PO_4 : H_2SO_4 : ДМС = 6 : 3 : 1$  предельный ток носит диффузионный характер и линейно зависит от содержания  $Ti(IV)$  в растворе в области его концентраций  $1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, при этом на вольтамперометрическое поведение титана(IV) в данных условиях не оказывают влияния ионы железа(III), никеля(II),

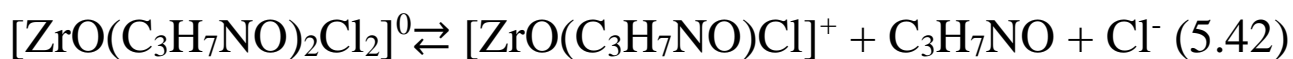
кобальта(II), ванадия(V), ниобия(V), молибдена(VI), вольфрама(VI) и ряда других элементов, что позволяет рекомендовать данный фоновый электролит для прямого вольтамперометрического определения титана в сталях и сплавах.

Электровосстановление циркония(IV) в неводных растворах протекает также ступенчато или непосредственно до металла в зависимости от природы органического растворителя, состава фона-электролита и концентрации восстанавливающихся частиц [2, 4]. В ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде конечная реакция представляет собой восстановление Zr(IV) до Zr(0). В ацетонитриле для циркония(IV) наблюдается три волны, соответствующие переходам  $Zr(IV) \rightarrow Zr(III)$ ,  $Zr(III) \rightarrow Zr(II)$  и  $Zr(II) \rightarrow Zr(0)$ . Как правило, электродные процессы с участием циркония(IV) в данных условиях необратимы, а предельные токи восстановления носят диффузионный характер. В смешанных минерально-органических электролитах, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью, катодное восстановление Zr(IV) ранее не обсуждалось.

В диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих хлоридных электролитах (0,1 М LiCl, pH 3) цирконий(IV) восстанавливается на электроде в области потенциалов от -1,40 до -1,60 В (нас.к.э.) в зависимости от состава фона. Так, в 5 М растворе ДМФ Zr(IV) образует максимум катодного тока при потенциале -1,45 В, а в 5 М растворе ДМС – при -1,54 В. В обоих случаях электродный процесс протекает необратимо в соответствии с общей схемой:



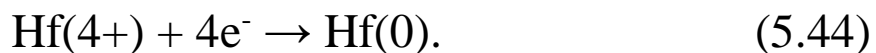
На основании зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена от логарифмов концентраций ДМФ, ДМС и хлорид-ионов можно сделать вывод, что в объеме раствора образуются смешаннолигандные комплексы Zr(IV), включающие в состав координационной сферы две молекулы ДМФ (ДМС) и два хлорид-иона, а на электроде разряжаются комплексные частицы с координацией одной молекулы растворителя и одного хлорид-иона. С учетом того, что в кислых растворах цирконий(IV) существует в виде оксокатиона  $\text{ZrO}^{2+}$ , уравнения диссоциации комплексных сольватов циркония(IV), предшествующей собственно электродной реакции, можно записать следующим образом:



Предельный диффузионный ток циркония(IV) в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих средах прямо пропорционален его содержанию в растворе в области концентраций  $2,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Электровосстановление гафния(IV) в ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде так же, как и в случае циркония(IV), представляет собой реакцию  $\text{Me(IV)} \rightarrow \text{Me(0)}$  [4]. В ацетонитриле гафний(IV) дает три волны, соответствующие переходам  $\text{Hf(IV)} \rightarrow \text{Hf(III)}$ ,  $\text{Hf(III)} \rightarrow \text{Hf(II)}$  и  $\text{Hf(II)} \rightarrow \text{Hf(0)}$ . Характер восстановления гафния(IV) в ДМФ- и ДМС-содержащих кислых растворах хлорида лития во многом повторяет поведение циркония(IV): в присутствии ДМФ максимум тока формируется в диапазоне потенциалов

от -1,35 до -1,40 В, в присутствии ДМС – от -1,40 до -1,45 В. Электродный процесс необратим и протекает с участием четырех электронов в соответствии с общей схемой:

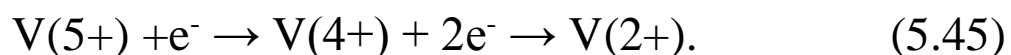


Линейная зависимость между предельным током  $\text{Hf(IV)}$  и его содержанием в растворе соблюдается в области его концентраций  $2,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

### 5.3.3. Ванадий, ниобий, тантал

В литературе имеются сведения о ступенчатом, часто одноэлектронном, восстановлении ванадия(V, IV) на РКЭ в органических растворителях до низших степеней окисления, определены параметры скорости реакции  $\text{V}(3+) + e^- \leftrightarrow \text{V}(2+)$  в диметилформамиде, величина константы которой значительно ниже, чем в воде [2]. Электрохимическое поведение ванадия(V) в минерально-органических растворителях, содержащих ДМФ, ДМС и неорганические кислоты, в литературе не описано.

Введение в сернокислые растворы ванадия(V) смеси 2,5 М диметилформамида и 2,5 М диметилсульфоксида обеспечивает формирование на вольтамперограмме двух катодных максимумов тока, соответствующих электровосстановлению  $\text{V(V)}$  до  $\text{V(IV)}$  и  $\text{V(IV)}$  до  $\text{V(II)}$  в соответствии с общей схемой:

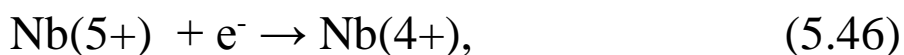


Область формирования первого максимума тока при -0,03 В осложнена анодной ионизацией ртутного электрода. Второй максимум при -1,05 В хорошо выражен, предельный ток в данных условиях имеет диффузионно-кинетические ограничения и линейно зависит от содержания V(V) в области концентраций  $2,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Присутствие в растворе ионов магния(II), кальция(II), алюминия(III), цинка(II), свинца(II), железа(III), никеля(II), кобальта(II), ниобия(V), молибдена(VI), вольфрама(VI) и ряда других элементов не оказывает влияния на вольтамперометрическое поведение ванадия(V) в данных условиях. Предложена методика прямого вольтамперометрического определения содержания ванадия в нефти.

*Выполнение определения:* пробу нефти объемом 2-3 мл помещают в химический стакан емкостью 50 см<sup>3</sup>, содержащий 12,0 мл смеси ДМФ, ДМС и воды состава ДМФ : ДМС : Н<sub>2</sub>О = 5 : 4 : 1 (по объему), добавляют 5,0 мл серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>), тщательно перемешивают и нагревают до 70 °С. Полученный раствор охлаждают, количественно переносят, обмывая стакан диметилсульфоксидом, в мерную колбу емкостью 25 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ДМС. Аликвоту раствора 5,0 мл помещают в электрохимическую ячейку, деаэрируют аргоном в течение 5 минут и ведут съемку вольтамперограммы, измеряя катодный пик тока ванадия(V) при -1,05 В (дон.Нг). Расчет содержания ванадия в нефти осуществляют методом добавок, используя сульфатный диметилформамид-диметилсульфоксидный раствор V(V) в качестве добавки.

Электровосстановление ниобия(V) в концентрированных растворах ортофосфорной кислоты протекает необратимо с

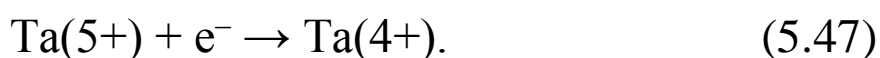
участием 1 электрона в области потенциалов  $-0,6 \div -0,8$  В (дон.Нг), при этом уменьшение стандартной константы скорости электронного переноса и увеличение энергии активации электродного процесса с разбавлением фона связаны с гидролизом фосфатных комплексов Nb(V). Вольтамперограммы растворов NbCl<sub>5</sub>, полученные в некоторых органических растворителях, свидетельствуют об образовании низших степеней окисления ниобия и каталитическом характере процесса [2]. В фосфатно-сульфатных растворах ДМС Nb(V) необратимо восстанавливается в одну стадию в соответствии с уравнением:



образуя хорошо выраженную катодную волну с максимумом диффузионного тока при потенциале  $-1,15$  В (дон.Нг). В электролите состава H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : ДМС = 6 : 3 : 1 величина предельного тока Nb(V) линейно зависит от его содержания в растворе в области концентраций  $1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при этом присутствие больших количеств железа, никеля, кобальта, титана, ванадия, молибдена, вольфрама и ряда других элементов не оказывает влияния на характер и форму волны ниобия(V), что, с учетом вольтамперометрических характеристик Ti(IV) в данных условиях (разность потенциалов электровосстановления  $\Delta E_{\text{Ti(IV)/Nb(V)}} = 800$  мВ) позволяет рекомендовать раствор МОРС состава H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : ДМС = 6 : 3 : 1 в качестве фонового электролита для одновременного вольтамперометрического определения титана и ниобия в сталях, сплавах и других продуктах металлургического производства без отделения компонентов основы.



Тантал(V) при электровосстановлении на РКЭ из 1,0 М растворов хлористоводородной кислоты в 6 М растворе диметилформамида (диметилсульфоксида) образует максимумы тока при -1,08 В и -1,12 В (нас.к.э.) соответственно. Зависимость значений предельных катодных токов Ta(V) от скорости наложения поляризующего напряжения в данных условиях свидетельствует о диффузионной природе токов с незначительным кинетическим вкладом (коэффициенты Семерано равны 0,42 и 0,46). Сравнение экспериментальных значений тока тантала(V) с вычисленными по уравнениям (5.1) и (5.3) для обратимого и необратимого процессов в предположении, что в электродном процессе участвует один электрон свидетельствует о протекании необратимого электровосстановления в соответствии с общей схемой:



Увеличение содержания ДМФ (ДМС) в электролите вызывает смещение потенциалов восстановления тантала(V) в область более отрицательных значений, что свидетельствует об образовании в растворе комплексных частиц, включающих в состав координационной сферы молекулы ДМФ или ДМС. На основании исследования зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов тока обмена тантала от логарифма концентраций диметилформамида (диметилсульфоксида) можно предположить, что в растворе преобладают комплексные частицы, содержащие три молекулы растворителя, а на электроде разряжаются частицы, содержащие одну молекулу ДМФ (ДМС), образующиеся в результате протекания

диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:

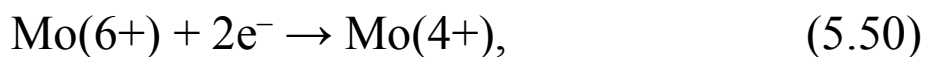


#### 5.3.4. Молибден

Известно, что в органических растворителях электровосстановление молибдена(VI) происходит, как правило, до более низких степеней окисления, а не до металла [2], при этом процесс протекает необратимо. Так, в растворах метанола восстановление хлорида молибдена(V) протекает необратимо до молибдена(III), а оксокомплексы Mo(V) в диметилформамидных растворах претерпевают одноэлектронное восстановление до соответствующих оксокомплексов Mo(IV), степень обратимости которого существенно зависит от структуры комплекса и природы лиганда; определены кинетические параметры электровосстановления молибдена(V) с органическими лигандами. Вместе с тем, в литературе имеются сведения о возможности электровосстановления анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  до Mo(0) на медном катоде в растворах формамида, содержащих сульфат-ионы [137].

Использование кислых водно-органических фоновых электролитов в вольтамперометрии молибдена(VI) позволяет повысить селективность электровосстановления его оксокатионов на электроде, повышая при этом точность и чувствительность определения. На фоне ацетатного ДМС-содержащего буферного раствора (pH=4,2) Mo(VI) восстанавли-

ливается с образованием хорошо выраженного катодного пика тока в области потенциалов от -0,80 до -0,88 В (нас.к.э.) в зависимости от содержания ДМС в растворе в соответствии с общей схемой:



при этом прямо пропорциональная зависимость между предельным диффузионным током молибдена(VI) и его концентрацией в электролите соблюдается в диапазоне от  $6,0 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л [138, 139]. Сдвиг потенциала электровосстановления Mo(VI) в сторону более отрицательных значений при увеличении концентрации ДМС свидетельствует о протекании процесса комплексообразования молибдена(VI) с ДМС. При изменении содержания органического растворителя в смешанном электролите происходит также изменение величины предельного диффузионного тока молибдена(VI), что связано с изменением вязкости ( $\eta$ ) растворов. Показано, что величина произведения ( $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ ) в изученном интервале концентраций ДМС остается величиной постоянной, что может служить доказательством образования одного соединения. На основании зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена молибдена от логарифма концентрации ДМС (прямая «а» на рисунках 14 и 15) установлено, что в объеме раствора образуется комплекс состава  $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6]^{2+}$  ( $p_1 = 6$ ), а на электроде разряжаются частицы  $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{2+}$  ( $p_2 = 1$ ). Рассчитанной константе устойчивости образующегося в растворе комплекса молибдена(VI) с ДМС соответствует значение  $pK_y = 1,30$ .

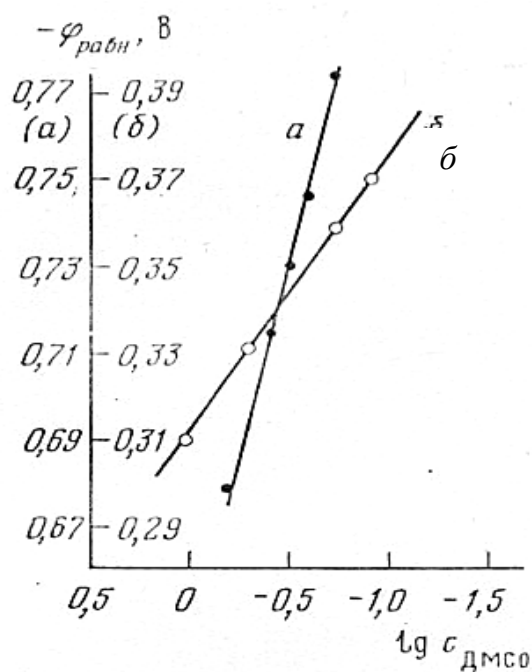


Рисунок 14 – Зависимость равновесного потенциала молибдена от логарифма концентрации ДМС:

*a* – ацетатный буферный раствор, рН 4,20;

*б* – сернокислый раствор,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,21 \text{ M}$

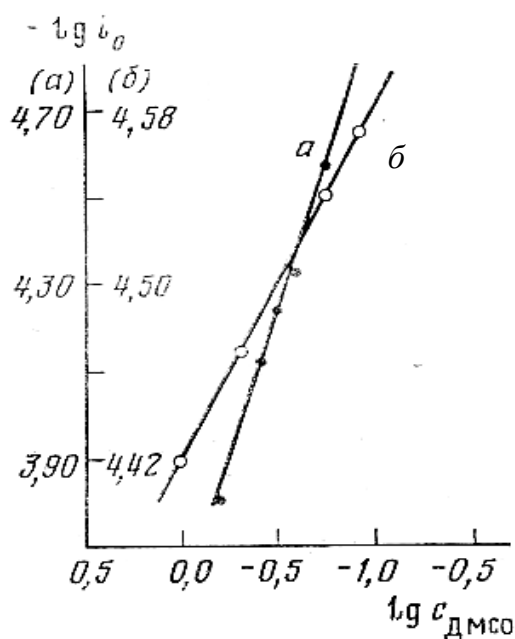


Рисунок 15 – Зависимость логарифма тока обмена молибдена от логарифма концентрации ДМС:

*a* – ацетатный буферный раствор, рН 4,20;

*б* – сернокислый раствор,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,21 \text{ M}$

В таблице 17 приведены электрохимические характеристики молибдена(VI) в диметилсульфоксидсодержащем ацетатном буферном растворе.

Таблица 17

Электрохимические характеристики Mo(VI)  
в ДМС-содержащем ацетатном буферном растворе  
( $C_{\text{Mo(VI)}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 4,2,  $v = 0,125$  В/с)

$C_{\text{ДМС}},$ моль/л	$-E_k,$ В	$-E_a,$ В	$i_k \cdot 10^3,$ А/см <sup>2</sup>	$i_a \cdot 10^3,$ А/см <sup>2</sup>	$\alpha$	$\beta$	$-E_{\text{равн.}},$ В	$i_0 \cdot 10^4,$ А/см <sup>2</sup>	$p_1$	$p_2$
1,60	0,80	0,65	1,78	0,43	0,59	0,34	0,68	1,55	5,72	0,72
2,60	0,82	0,63	1,65	0,38	0,62	0,33	0,71	0,74	5,74	0,74
3,20	0,84	0,64	1,57	0,35	0,63	0,34	0,73	0,56	5,74	0,83
4,00	0,86	0,66	1,47	0,26	0,62	0,34	0,75	0,47	5,88	0,89
5,64	0,88	0,64	1,54	0,30	0,62	0,35	0,77	0,21	5,96	0,93

В случае присутствия в анализируемом объекте легкогидролизующихся элементов (Ti, Nb, Fe, W и др.) использование ацетатного буферного раствора в качестве фона невозможно, поэтому для предотвращения гидролиза полярографирование целесообразно проводить в сильноокислых растворах, например, в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При электровосстановлении на фоне сернокислых ДМС-содержащих растворов в интервале соотношений компонентов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; ДМС : H<sub>2</sub>O = (3-5) : (2-7) : (1-5) молибден(VI) образует хорошо выраженный пик тока в области потенциалов от -0,40 до -0,50 В (нас.к.э.), максимальное значение которого линейно зависит от содержания Mo(VI) в пределах его концентраций  $8 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Электродный процесс протекает необратимо с участием 2 электронов в соответствии со схемой (5.50) при диффузионном контроле предельного тока [140]. Увеличение концентрации ДМС при

постоянной концентрации серной кислоты вызывает сдвиг потенциала восстановления Mo(VI) в область более отрицательных значений, а увеличение содержания H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – в область менее отрицательных величин, что связано с образованием сульфатно-диметилсульфоксидных комплексов молибдена(VI) в объеме раствора и отличающихся по составу электрохимически активных комплексов, в состав координационной сферы которых входят молекулы ДМС и сульфат-анионы. В таблицах 18 и 19 приведены электрохимические характеристики молибдена в сернокислых диметилсульфоксидсодержащих электролитах в зависимости от увеличения концентраций ДМС и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно. Данные, приведенные в таблицах 18 и 19, позволяют говорить о существовании в растворе следующего равновесия, предшествующего собственно электродной реакции:

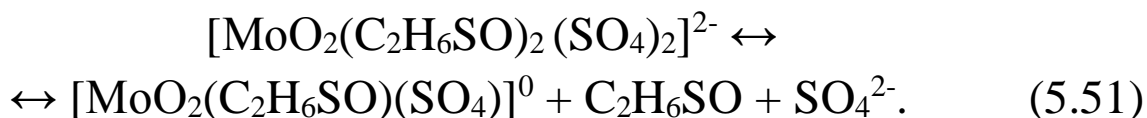


Таблица 18

Электрохимические характеристики Mo(VI)  
в сернокислых растворах ДМС

(C<sub>Mo(VI)</sub> = 5·10<sup>-4</sup> моль/л, C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 5,21 моль/л, ν = 0,125 В/с)

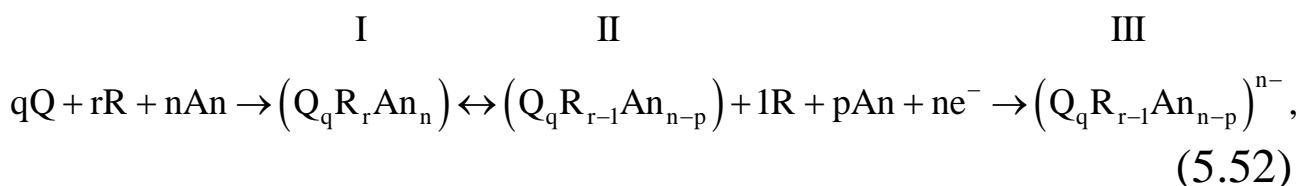
<i>C</i> <sub>ДМС</sub> , моль/л	- <i>E</i> <sub>к</sub> , В	- <i>E</i> <sub>а</sub> , В	<i>i</i> <sub>к</sub> ·10 <sup>3</sup> , А/см <sup>2</sup>	<i>i</i> <sub>а</sub> ·10 <sup>3</sup> , А/см <sup>2</sup>	<i>α</i>	<i>β</i>	- <i>E</i> <sub>равн.</sub> , В	<i>i</i> <sub>0</sub> ·10 <sup>4</sup> , А/см <sup>2</sup>	<i>p</i> <sub>1</sub>	<i>p</i> <sub>2</sub>
1,00	0,39	0,26	4,07	0,97	0,65	0,49	0,31	3,80	2,23	0,92
2,00	0,41	0,28	4,02	1,05	0,62	0,46	0,33	3,34	2,18	0,89
5,64	0,45	0,29	3,48	1,41	0,64	0,47	0,36	2,88	2,27	0,91
8,45	0,46	0,30	2,67	1,42	0,64	0,48	0,37	2,69	2,32	0,93

## Электрохимические характеристики Mo(VI)

в ДМС растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(C<sub>Mo(VI)</sub> = 5·10<sup>-4</sup> моль/л, C<sub>ДМС</sub> = 5,64 моль/л, v = 0,125 В/с)

$C_{H_2SO_4}$ , моль/л	$-E_{кs}$ , В	$-E_{a_0}$ , В	$i_k \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$i_a \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha$	$\beta$	$-E_{равн.}$ , В	$i_0 \cdot 10^4$ , А/см <sup>2</sup>	$p_1$	$p_2$
0,70	0,51	0,32	8,00	5,50	0,64	0,48	0,41	5,01	2,03	0,68
1,80	0,48	0,31	4,80	2,16	0,61	0,47	0,39	3,90	2,01	0,71
5,21	0,45	0,29	3,46	1,44	0,65	0,45	2,90	2,90	1,97	0,74
9,30	0,42	0,28	1,81	0,96	0,63	0,49	2,60	2,60	2,00	0,73

Образование и дальнейшее электрохимическое превращение указанных комплексных частиц в растворах МОРС может быть представлено следующим общим уравнением:



где Q – оксокатион, R – органический растворитель, A – неорганический анион, I – сольватный комплекс, образующийся в растворе, II – электрохимически активная форма I, III – продукт электрохимического превращения. При увеличении концентрации реагентов в растворе могут формироваться частицы оксометаллатных нанокластеров, стабилизированных сольватированными молекулами органического растворителя в соответствии с общей схемой следующих структурных превращений (рисунки 16а и 16б) [72]:

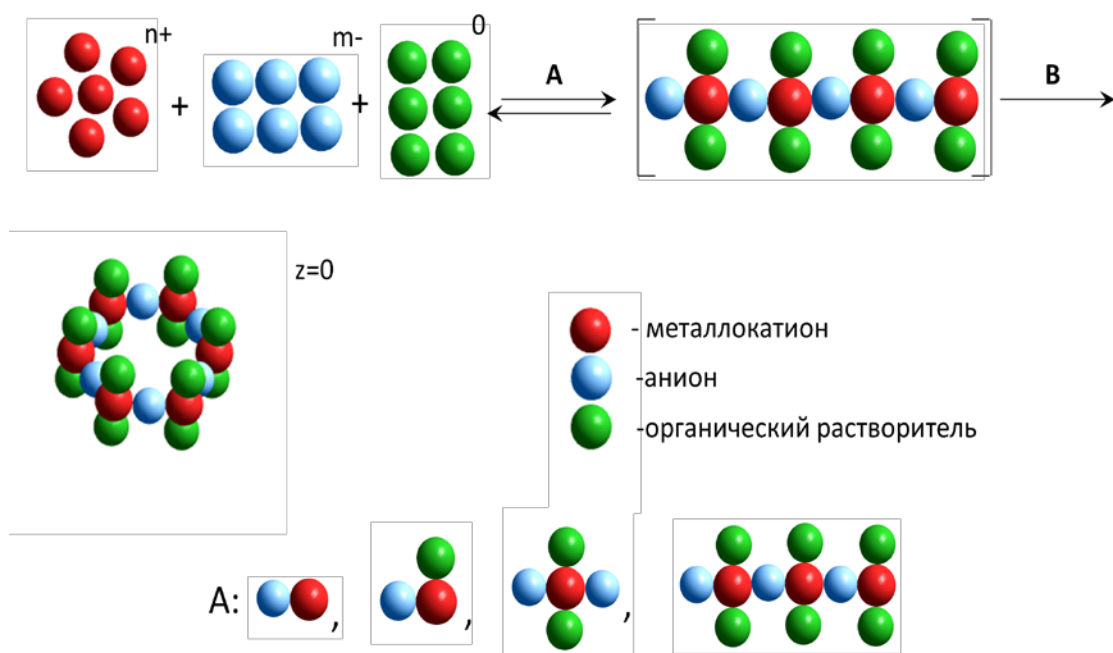


Рисунок 16а – Схема формирования нанокластера

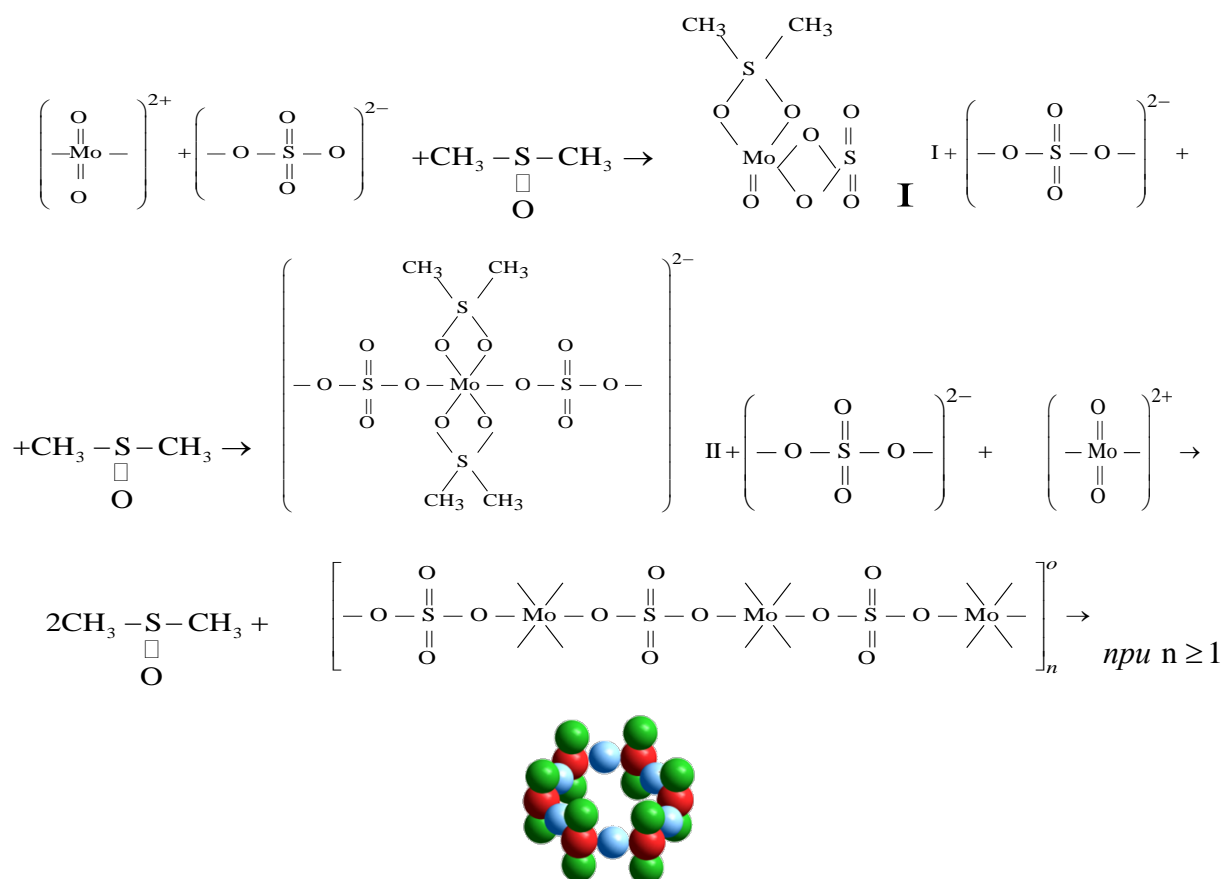


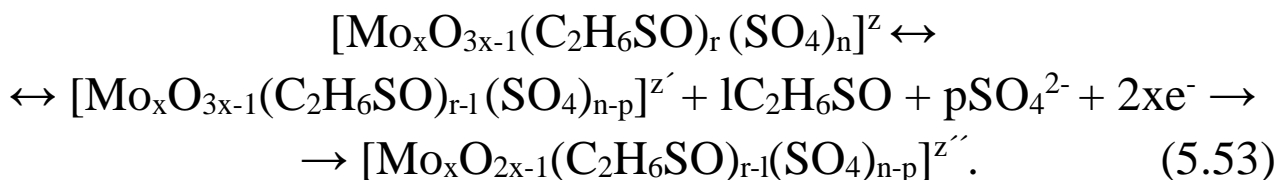
Рисунок 16б – Формирование сульфатодиметилсульфоксидного кластера Mo(VI)



На основании анализа ИК-спектров полученного нанокластера по расщеплению полосы поглощения функциональной группы ( $S=O$ ) ДМС установлено, что координация ДМС осуществляется через атомы кислорода сульфоксидной группы и оксокатиона [141]. Металлические нанокластеры, стабилизированные лигандами, исследовались в конце 90-х – начале 2000 годов [142] с целью обеспечения однородности размеров синтезируемых наноструктур. Было показано, что стерическая, или органическая стабилизация достигается окружением металлического центра нанокластера слоем из объемных структур, таких как полимерные звенья или поверхностно-активные вещества. В нашем случае формируются молекулярные нанокластеры, стабилизированные молекулами органических растворителей с высокой сольватирующей способностью, химически взаимодействующих с центральным ядром. Принцип формирования таких нанокластеров, по существу один и тот же, но их природа и свойства различны. Во-первых, молекулярные наноансамбли рассматриваемого типа обладают большей устойчивостью за счет образования химических связей как в центральном ядре, так и во внешнем окружении. Во-вторых, они проявляют электрохимическую активность как индивидуальные частицы определенного состава, что создает возможность их применения в электроаналитической химии [143, 144]. Очевидно, что селективность и чувствительность определения в данном случае будет зависеть от состава и устойчивости соответствующих аналитических форм, возможностей химического взаимодействия внутри самого кластера.

В целом, для молибдена(VI) с учетом выражений (5.50) – (5.52) можно записать следующее общее уравнение электро-

химической реакции восстановления, протекающей в сульфатнодиметилсульфоксидной среде в области высоких концентраций ее компонентов:



Ионы Fe(III), Ni(II), Co(II), Cr(III), W(VI), Ti(IV), Mn(II), Zr(IV), Mg(II), Zn(II), Al(III), 20-кратные количества V(V), 10-кратные Sb(III) и равные количества Cu(II), Cd(II), Sn(IV) не оказывают влияния на вольтамперометрическое поведение Mo(VI) в данных условиях. Предложена методика прямого вольтамперометрического определения молибдена в сталях и сплавах; относительное стандартное отклонение при определении 3-10 % молибдена не превышает 0,03 [138].

*Выполнение определения:* навеску стали или сплава (0,1-0,2 г) растворяют при нагревании в 10-15 мл смеси (3:1) HCl с HNO<sub>3</sub>. По окончании растворения навески прибавляют 3-5 мл воды, выпаривают до появления солей, охлаждают и прибавляют 15-20 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нагревают до появления паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, охлаждают, переносят в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для определения молибдена аликвотную часть полученного раствора (5-10 мл) переносят в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup>, доводят до метки соответствующей смесью ДМС с водой, обеспечивающей соотношение концентраций H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : ДМС : H<sub>2</sub>O = 3 : 6 : 1 в рабочем растворе. Аликвоту рабочего раствора помещают в электролитическую ячейку и производят запись катодной вольтамперограммы при скорости

сканирования потенциала 0,2 В/с, регистрируя пик тока при -0,46 В. Расчет содержания молибдена ведут по методу стандартов.

Введение в сульфатодиметилсульфоксидные среды ортофосфорной кислоты позволяет вести одновременное определение молибдена и нескольких других металлов. Так, на фоне МОРС, содержащем 60 об.%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 32 об.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 8 об.% ДМС разность потенциалов катодных пиков титана(IV), молибдена(VI) и ниобия(V) составляет величину более 300 мВ, а предельные токи линейно зависят от концентрации металлов в растворе в широком диапазоне их содержаний, при этом вести определение можно в присутствии больших избытков железа, никеля, кобальта, ванадия, вольфрама и ряда других элементов. На рисунке 17 представлена вольтамперограмма титана(IV), молибдена(VI) и ниобия(V) в сернофосфорнокислом диметилсульфоксидсодержащем фоновом электролите.

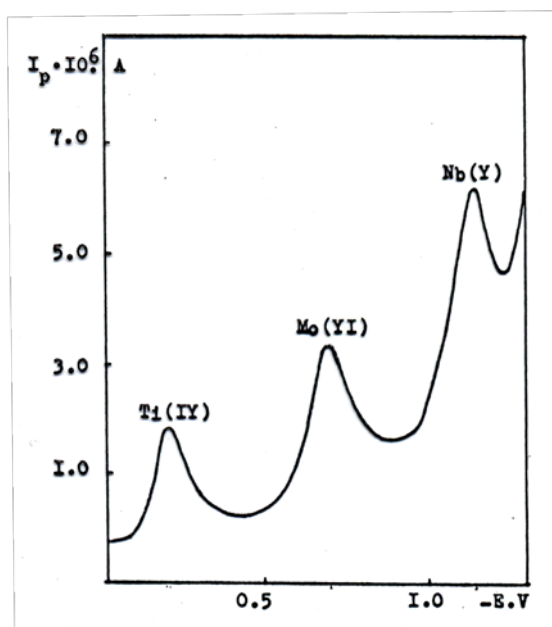


Рисунок 17 – Вольтамперограмма  $10^{-3}$  моль/л раствора Ti(IV), Mo(VI) и Nb(V) на фоне МОРС, содержащем 60 об.%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 32 об.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 8 об.% ДМС

*Выполнение определения:* навеску стали или сплава (0,1-0,2 г) растворяют при нагревании в 10-15 мл 40% HF с добавлением 1-2 мл концентрированной HNO<sub>3</sub> при нагревании. Полученный раствор выпаривают до минимального объема, прибавляют 15-20 мл концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и нагревают до полного выпаривания летучих кислот и воды. Горячий раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup>, доводят объем до метки концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (пл. 1,87 г/см<sup>3</sup>). Для определения титана, молибдена и ниобия аликвоту полученного раствора (15 мл) переносят в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup>, добавляют 8 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>), доводят объем до метки ДМС и тщательно перемешивают. Аликвоту рабочего раствора помещают в электролитическую ячейку и производят запись катодной вольтамперограммы в интервале от 0,0 В до -1,3 В (дон. Нг) при скорости сканирования потенциала 0,2 В/с, регистрируя соответствующие пики тока. Расчет содержания компонентов ведут по методу стандартов.

Применение смешанных минерально-органических электролитов для исследования толщины молибденовых покрытий позволяет достаточно просто и эффективно контролировать данный параметр в условиях локального электрохимического анализа с применением прижимных ячеек. Гальваностатические кривые анодного растворения покрытий имеют в общем случае несколько характерных участков, возникновение которых можно объяснить следующим образом. Удельное сопротивление нанесенного покрытия, как правило, отличается от удельного сопротивления подложки. При переходе границы раздела «покрытие-подложка» изменение суммарного сопротивления структуры фиксируется по изменению напря-

жения, а именно по его увеличению при переходе к материалу с большим удельным сопротивлением либо уменьшению при переходе к материалу с меньшим сопротивлением. В случае многослойных структур хронопотенциограмма может состоять из нескольких горизонтальных участков, отвечающих растворению слоев определенных толщин. Переход между такими участками может быть резким либо плавным в зависимости от наличия переходной зоны, возникающей вследствие диффузии разных металлов, автолегирования, образования химических соединений на границе раздела и т.д. Протяженность горизонтальных участков хронопотенциограммы служит при этом показателем толщины покрытия. Как следует из рисунка 18, на кривой анодного растворения молибденового покрытия в сернокислом растворе нитрата калия можно выделить 4 условно горизонтальных участка: участки *a*, *b*, *c* отвечают образованию и растворению окисных пленок молибдена в различных степенях окисления, участок *d* соответствует обнажению подложки, при этом толщина покрытия будет определяться общей протяженностью участка *ac*.

Ведение диметилсульфоксида в фоновый электролит изменяет вид кривой: участки *b* и *c* сглаживаются и нивелируются горизонтальным участком *ac* (рисунок 19), что свидетельствует о равномерном растворении покрытия в указанных условиях без формирования промежуточных плотных слоев окисных пленок молибдена. Наблюдаемый эффект можно объяснить образованием растворимых продуктов на поверхности покрытия в виде лабильных сульфатнодиметилсульфоксидных комплексов молибдена кластерного типа.

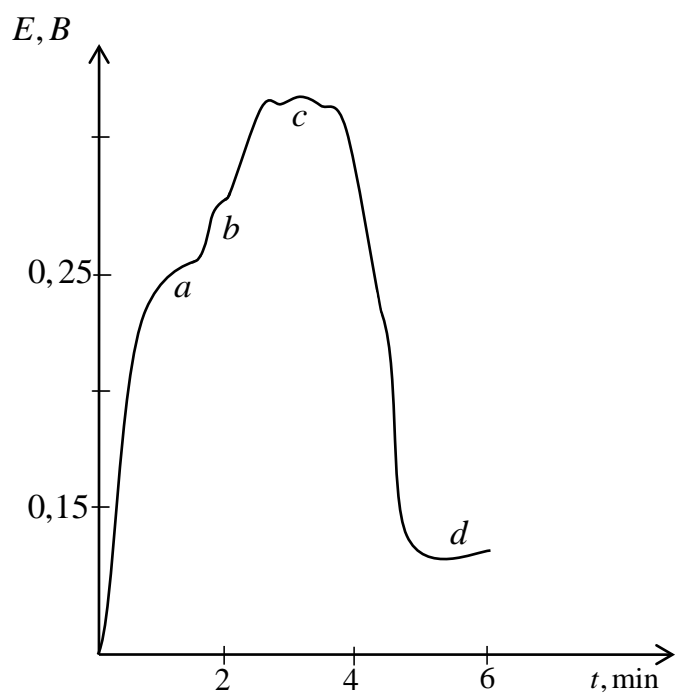


Рисунок 18 – Хронопотенциограмма анодного растворения молибденового покрытия в электролите состава  $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ M KNO}_3$  ( $i - 50 \text{ mA/cm}^2$ , Pt–катод)

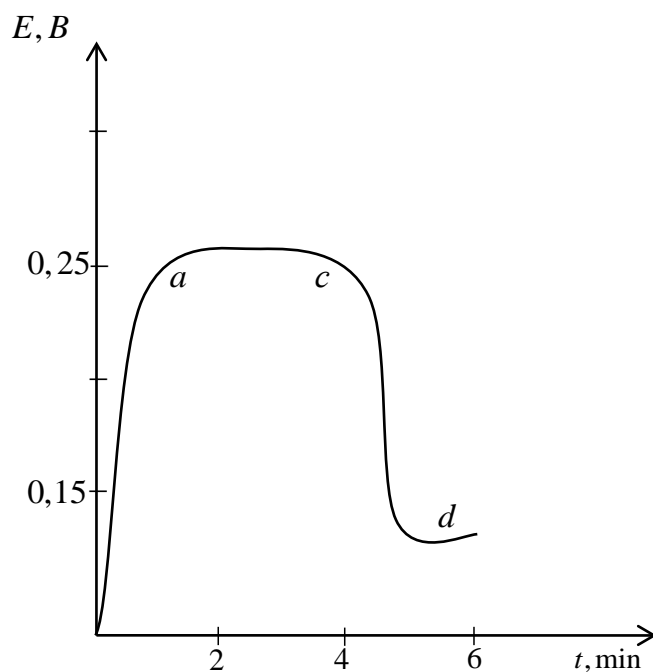


Рисунок 19 – Хронопотенциограмма анодного растворения молибденового покрытия в водно-органическом электролите состава  $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ M KNO}_3 + 2,0 \text{ M C}_2\text{H}_6\text{SO}$  ( $i - 20 \text{ mA/cm}^2$ , Pt – катод)

Для оценки результатов определения толщины покрытий в изучаемых условиях была построена зависимость времени растворения молибденовых покрытий от известных значений их толщины (по данным рентгенофлуоресцентного анализа), имеющая линейный характер. На основании приведенных результатов исследования электрохимического растворения молибденовых покрытий в диметилсульфоксидсодержащем электролите предложены методика локального электрохимического определения толщины молибденовых покрытий на медной подложке [145].

*Методика локального электрохимического определения толщины молибденовых покрытий на медной подложке:* Участок поверхности исследуемого покрытия обезжиривают этанолом, высушивают и помещают в стандартную прижимную электрохимическую ячейку с диаметром зонда  $d = 1,0$  мм и рабочим объемом 5,0 мл. Вносят в ячейку 3,0 мл водно-органического электролита состава  $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ M KNO}_3 + 2,0 \text{ M C}_2\text{H}_6\text{SO}$ , погружают в раствор платиновую пластину, устанавливают начальный потенциал 0,10 В и поляризуют образец анодным током плотностью  $20 \text{ mA/cm}^2$ , фиксируя процесс растворения покрытия до времени выхода на подложку по ниспадающей ветви кривой. Время растворения покрытия находят по длине горизонтального отрезка между точками пересечения прямых, являющихся продолжением линейных участков хронопотенциограммы. Толщину покрытия находят методом градуировочного графика.

В таблице 20 приведены результаты измерения толщины покрытий экспериментальных образцов Пм1, Пм2 и Пм3.

Из таблицы видно, что результаты, полученные методом ЛЭА, хорошо согласуются с данными, полученными рентгенофлуоресцентным методом.

Таблица 20

Результаты определения толщины молибденового покрытия методом ЛЭА в водно-органическом электролите  
 $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ M KNO}_3 + 2,0 \text{ M (CH}_3)_2\text{SO}$ ,  
 $(E_{\text{нач}} = 0,10 \text{ В, } i - 20,0 \text{ мА/см}^2, \text{ Pt} - \text{ катод})$

<i>Обра- зец</i>	<i>Толщина покрытия, <math>\ell</math>, мкм</i>			<i>Дис- пер- сия, D</i>	<i>Средне- квадрати- ческое отклоне- ние, <math>\sigma</math></i>	<i>Доверитель- ный интер- вал (<math>P = 0,95</math>)</i>
	<i>по дан- ным РФЛА</i>	<i>значения в параллель- ных опы- тах по данным ЛЭА</i>	<i>средне- арифме- ти- ческое</i>			
Пм1	10,6	9,8; 10,2; 10,4	10,1	0,063	0,251	0,284
Пм2	17,2	17,5; 17,4; 16,9	17,3	0,070	0,246	0,298
Пм3	32,5	32,3; 33,0; 32,8	32,7	0,086	0,293	0,332

Определение элементного состава продуктов изнашивания металлических покрытий при одновременной оценке износостойкости материалов представляет важную научно-техническую задачу. Применение для этих целей физических [146] и физико-химических [71] методов анализа в комбинированном варианте расширяет возможности решения такой задачи, например, при рентгенофлуоресцентно-электрохимическом (РФЭХ) определении элементного состава продуктов изнашивания и износостойкости покрытий на



основе Mo, W, Nb, Zr, Cu и других металлов [147]. Реализация РФЭХ для этих целей включает 2 этапа: 1 – рентгенофлуоресцентное определение металлов на поверхности абразива по интенсивностям соответствующих  $K_{\alpha}$ -линий; 2 – электрохимический анализ частиц с этой же поверхности, при этом излучатели в виде тонкого слоя частиц анализируемого покрытия на поверхности абразивной бумаги готовятся с помощью специального пробоотборного устройства с нормируемой нагрузкой на истираемую поверхность. Для проведения электрохимических измерений абразивный след растворяют в смеси хлористоводородной и азотной кислот с последующим переводением полученных солей в среду серной кислоты и минерально-органический фоновый электролит. Ниже приведена методика рентгенофлуоресцентно-электрохимического определения состава продуктов изнашивания и оценки износостойкости покрытия на основе бинарного сплава Mo+Cu.

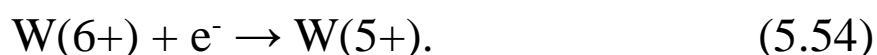
*Выполнение определения:* образец с покрытием помещают в пробоотборное устройство [147], устанавливают нагрузку в пределах от 1 до 2 кг/см<sup>2</sup>, проводят однократное изнашивание покрытия и вырезают след в виде круга абразива диаметром 40 мм с центральной полосой, содержащей продукты износа. Пробу помещают в прижимную кювету рентгенофлуоресцентного анализатора, облучают рентгеновской трубкой в течение 10 с при напряжении 17 кВ и измеряют интенсивность излучения ( $I$ ) по двум спектрометрическим каналам для молибдена и меди. Износостойкость покрытия ( $E$ ) определяют исходя из соотношения  $E = K/I$ , где  $K$  – коэффициент, учитывающий форму связи интенсивности излучения и концентрации элемента в покрытии. Затем пробу вынимают из кюветы анализатора, производят смыв следа горячей (70-80 °С) сме-

сью концентрированных хлористоводородной и азотной кислот (3 : 1 по объему) в стакан емк. 100 мл, промывают поверхность абразивной бумаги дистиллированной водой, присоединяя сливы в тот же стакан. Выпаривают объем до сухих солей, добавляют 10 мл серной кислоты пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>, нагревают до ее паров, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емк. 25 мл и доводят объем до метки концентрированной серной кислотой пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>. Аликвоту полученного раствора (5-10 мл) помещают в мерную колбу емк. 25 мл и доводят объем до метки смесью диметилсульфоксида и воды состава 3 : 7 (по объему). Часть полученного раствора переносят в электрохимическую ячейку и снимают вольтамперограмму в области от -0,05 до -0,8 В, регистрируя катодные пики тока меди (-0,25 В) и молибдена (-0,46 В) (нас.к.э.). Количественное соотношение меди и молибдена в продуктах изнашивания определяют, сравнивая значения катодных токов деполяризаторов в исследуемом материале и образце сравнения известного состава.

#### *5.3.5. Вольфрам*

Электровосстановление вольфрама(VI) в органических растворителях, как и в случае Мо(VI), протекает до более низких степеней окисления, а не до металлического состояния. Процесс носит необратимый характер, степень обратимости зависит от природы лиганда и структуры комплексных частиц, образующихся в растворе [2]. Имеются также указания на возможность электровосстановления WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> до W(0) из формамидных растворов, содержащих добавку ДМФ [137].

В сернокислых растворах ДМС, содержащих менее 5 об.% воды, вольфрам(VI) в зависимости от соотношения концентраций ДМС и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восстанавливается на электроде с образованием хорошо выраженного пика тока в области потенциалов от -0,7 до -0,8 В (нас.к.э.), при этом увеличение концентрации ДМС в растворе вызывает сдвиг потенциала  $\text{W(VI)}$  в сторону менее отрицательных значений и рост предельного тока [140]. Электровосстановление  $\text{W(VI)}$  протекает необратимо при диффузионном контроле предельного тока в соответствии с общей схемой:



В таблицах 21 и 22 приведены электрохимические характеристики вольфрама в сернокислых диметилсульфоксидсодержащих электролитах в зависимости от увеличения концентраций ДМС и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Таблица 21

Электрохимические характеристики  $\text{W(VI)}$   
в сернокислых растворах ДМС

( $C_{\text{W(VI)}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 7,44$  моль/л,  $v = 0,125$  В/с)

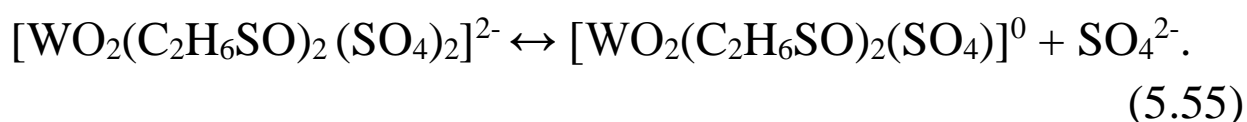
$C_{\text{ДМС}},$ моль/л	$-E_k,$ В	$-E_a,$ В	$i_k \cdot 10^3,$ А/см <sup>2</sup>	$i_a \cdot 10^3,$ А/см <sup>2</sup>	$\alpha$	$\beta$	$-E_{\text{равн.}},$ В	$i_0 \cdot 10^4,$ А/см <sup>2</sup>	$p_1$	$p_2$
3,39	0,77	0,44	0,75	0,18	0,57	0,43	0,56	4,17	2,24	1,92
4,52	0,74	0,42	0,87	0,28	0,56	0,42	0,54	6,31	2,19	1,87
5,64	0,73	0,40	0,93	0,36	0,58	0,44	0,53	6,76	2,26	1,93
7,33	0,71	0,39	1,26	0,37	0,57	0,43	0,51	7,59	2,31	1,95
8,18	0,70	0,38	1,36	0,39	0,55	0,45	0,50	8,51	2,28	1,92

Таблица 22

Электрохимические характеристики W(VI) в ДМС растворах  $H_2SO_4$  ( $C_{W(VI)} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{ДМС} = 5,64$  моль/л,  $v = 0,125$  В/с)

$C_{H_2SO_4}$ , моль/л	$-E_{к}$ , В	$-E_{а}$ , В	$i_k \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$i_a \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha$	$\beta$	$-E_{равн.}$ , В	$i_0 \cdot 10^4$ , А/см <sup>2</sup>	$p_1$	$p_2$
5,96	0,70	0,40	0,72	0,26	0,55	0,43	0,52	6,47	1,92	0,92
7,44	0,73	0,40	0,93	0,36	0,57	0,42	0,53	6,76	1,89	0,93
8,93	0,76	0,39	1,60	0,50	0,54	0,44	0,54	6,87	1,93	0,94
9,76	0,76	0,38	1,72	0,58	0,58	0,45	0,54	6,97	1,90	0,91
11,16	0,78	0,38	2,04	0,64	0,54	0,41	0,55	7,06	1,92	0,92

В растворах с соотношением компонентов  $H_2SO_4$  : ДМС = 3,5 : 6,5 и 4,5 : 5,5 предельный ток W(VI) линейно зависит от его содержания в растворе в области  $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. На основании зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена вольфрама от логарифма концентраций ДМС и сульфата (рисунки 20, 21) найдено, что в указанных условиях в объеме раствора существует смешанный сульфат-нодиметилсульфоксидный комплекс вольфрама(VI), отличающийся по составу от его электрохимически активной формы [69], что можно представить следующим уравнением:



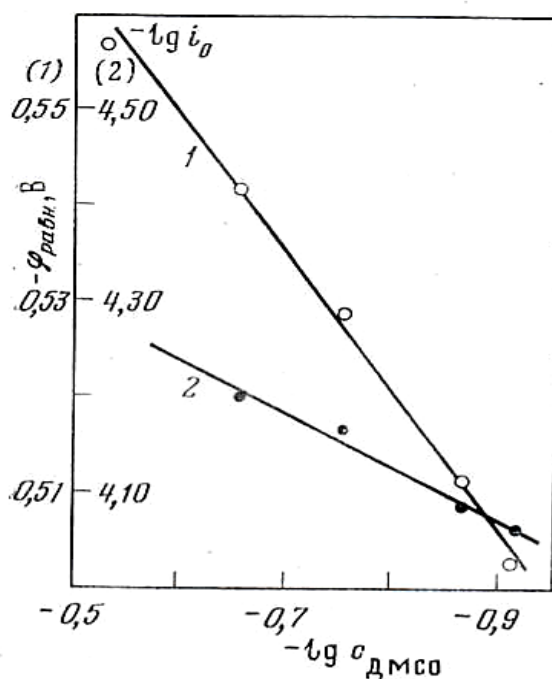


Рисунок 20 – Зависимость равновесного потенциала (1) и плотности тока обмена (2) вольфрама в сернокислом растворе от концентрации ДМС

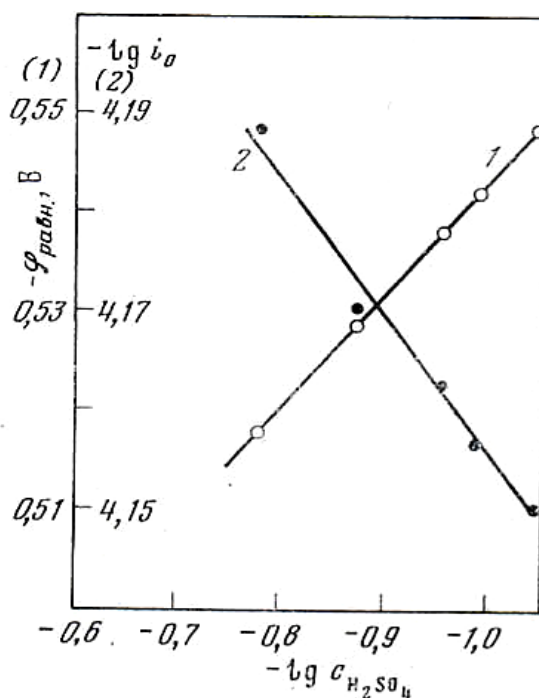
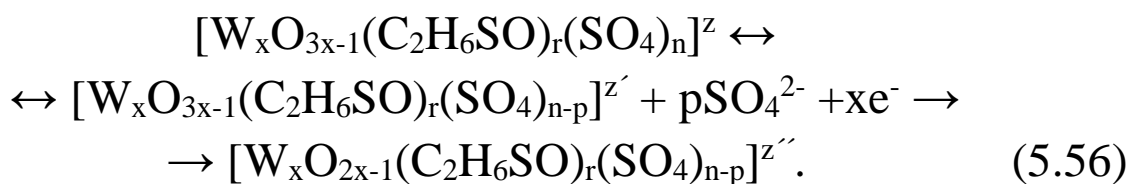


Рисунок 21 – Зависимость равновесного потенциала (1) и плотности тока обмена (2) вольфрама на фоне смеси ДМС -  $H_2SO_4$  от концентрации серной кислоты

Как и в случае молибдена(VI), вольфрам(VI) в растворах с высокой концентрацией компонентов способен образовывать молекулярные нанокластеры [72, 148, 149] и, с учетом уравнения (5.52), общее уравнение электрохимической реакции, протекающей в указанных условиях, можно записать следующим образом:



В концентрированных сернокислых диметилсульфоксид-содержащих средах на вольтамперометрическое поведение вольфрама(VI) не оказывают влияния 100- и более кратные избытки Mg(II), Zn(II), Al(III), Ti(IV), Zr(IV), Cr(III), Mo(VI), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(III), 10-кратные количества V(V), Sb(V) и 5-кратные Cu(II), Cd(II), Sn(IV), что создает условия для селективного вольтамперометрического определения вольфрама в сталях и сплавах, при этом относительное стандартное отклонение при определении 3-5 % вольфрама не превышает величины 0,02 [150]. В условиях определения вольфрама(VI) на фоне безводной смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ДМС в объемном соотношении 3,5 : 5,5 (вместо воды 1 часть по объему составляет 1,4-диоксан) молибден(VI) не оказывает влияние на его результаты до соотношения W : Mo = 1 : 800, что позволяет определять вольфрам в ферромолибдене.

В сернокислых растворах МОРС можно вести прямое определение вольфрама и молибдена в сталях и сплавах при совместном присутствии [151, 152]. В качестве примера ниже приведена методика определения содержания вольфрама и

молибдена в стали марки X21H31M3V3 с применением сульфатнодиметилсульфоксидного электролита.

*Выполнение определения:* навеску стали массой 0,15 г растворяют при нагревании в 15 мл смеси концентрированных хлористоводородной (пл. 1,17 г/см<sup>3</sup>) и азотной (пл. 1,40 г/см<sup>3</sup>) кислот в соотношении 3:1 по объему. По окончании растворения навески прибавляют 5 мл дистиллированной воды, выпаривают до появления солей, охлаждают и прибавляют 20 мл серной кислоты пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>. Раствор нагревают до появления паров серной кислоты, охлаждают и переносят в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup>, смывая стаканчик, в котором проводили растворение, малыми порциями серной кислоты пл. 1,84 г/см<sup>3</sup> и этой же кислотой доводят объем до метки и перемешивают. Для определения вольфрама(VI) аликвотную часть полученного раствора объемом 10 мл помещают в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup>, содержащую 15 мл диметилсульфоксида, охлаждают, доводят объем до метки серной кислотой пл. 1,84 г/см<sup>3</sup> и тщательно перемешивают. Аликвоту рабочего раствора объемом 15 мл помещают в электролизер и снимают вольтамперограмму в области потенциалов от -0,3 до -0,8 В (нас.к.э.), фиксируя катодный пик тока вольфрама(VI). Для определения молибдена(VI) аликвотную часть полученного раствора объемом 7,5 мл помещают в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup>, доводят объем до метки смесью диметилсульфоксида с дистиллированной водой в соотношении 6 : 1 по объему, охлаждают и перемешивают. Аликвоту рабочего раствора объемом 15 мл помещают в электролизер и снимают вольтамперограмму в области потенциалов от -0,1 до -0,5 В (нас.к.э.), фиксируя катодный пик тока молибдена(VI). Расчет проводят по методу стандартов.

Относительное стандартное отклонение при определении 3-5 % вольфрама и молибдена в стали не превышает 0,03.

В таблице 23 приведены результаты вольтамперометрического определения вольфрама и молибдена в стандартных образцах стали и сплава с использованием диметилсульфоксид-сульфатного электролита.

Таблица 23

Результаты прямого вольтамперометрического определения вольфрама и молибдена в стандартных образцах стали и сплава на фоне смеси ДМС и  $H_2SO_4$  ( $n = 6$ )

<i>Образец</i>	<i>Состав фона (об.) <math>H_2SO_4</math> : ДМС : <math>H_2O</math></i>	<i>Содержание W, %</i>		<i>Содержание Mo, %</i>		<i><math>s_r</math></i>
		<i>по паспорту</i>	<i>найдено</i>	<i>по паспорту</i>	<i>найдено</i>	
Сталь CO352	3,5 : 6,5 : 0	3,10	3,11			0,012
Сталь CO352	4,5 : 5,5 : 0	3,10	3,08			0,014
Сталь CO352	3 : 6 : 1			2,96	2,96	0,013
Сталь CO352	4 : 5 : 1			2,96	2,97	0,008
Сплав CO296a	3,5 : 6,5 : 0	4,42	4,41			0,012
Сплав CO296a	4,5 : 5,5 : 0	4,42	4,41			0,016
Сплав CO296a	3 : 6 : 1			10,09	10,08	0,018
Сплав CO296a	4 : 5 : 1			10,09	10,11	0,027

Расчет содержания металлов проводился относительно стандартного раствора, содержащего:

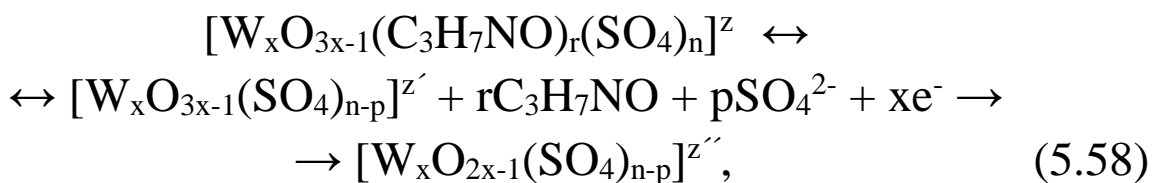
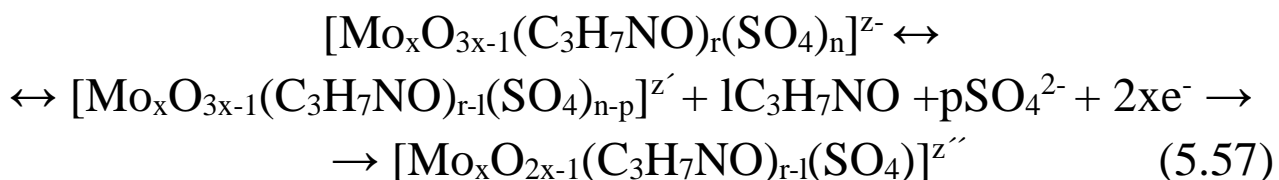
- в 100 мл смеси 60 мл ДМС, 40 мл серной кислоты пл. 1,84 г/см<sup>3</sup> и 0,0050 г-иона вольфрама(VI) при определении



содержания вольфрама (стандартный раствор вольфрама(VI) готовят растворением металлического вольфрама по методике растворения образца);

- в 100 мл смеси 60 мл ДМС, 30 мл серной кислоты пл. 1, 84 г/см<sup>3</sup>, 10 мл дистиллированной воды и 0,0075 г-иона молибдена(VI) при определении содержания молибдена (стандартный раствор молибдена(VI) готовят растворением точной навески металлического молибдена по методике растворения образца).

Одновременное определение вольфрама и молибдена можно проводить с использованием диметилформамидсульфатного электролита. В данных условиях W(VI) восстанавливается на электроде в области потенциалов от -0,9 до -1,0 В, а Мо(VI) – от -0,5 до -0,6 В (нас.к.э.). Процесс электровосстановления протекает необратимо в обоих случаях в соответствии с уравнениями [153]:



предельный ток молибдена(VI) контролируется диффузией, предельный ток вольфрама(VI) в широкой области концентрационных соотношений компонентов электролита носит адсорбционный характер. В обоих случаях прямо пропорциональная зависимость максимального тока от концентрации

молибдена и вольфрама в растворе сохраняется в области от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и на его значение не оказывают влияния элементы подгруппы титана, ванадия, хром, марганец, железо, кобальт и никель. На рисунке 22 приведена вольтамперограмма Mo(VI) и W(VI) на фоне диметилформамидсульфатного электролита.

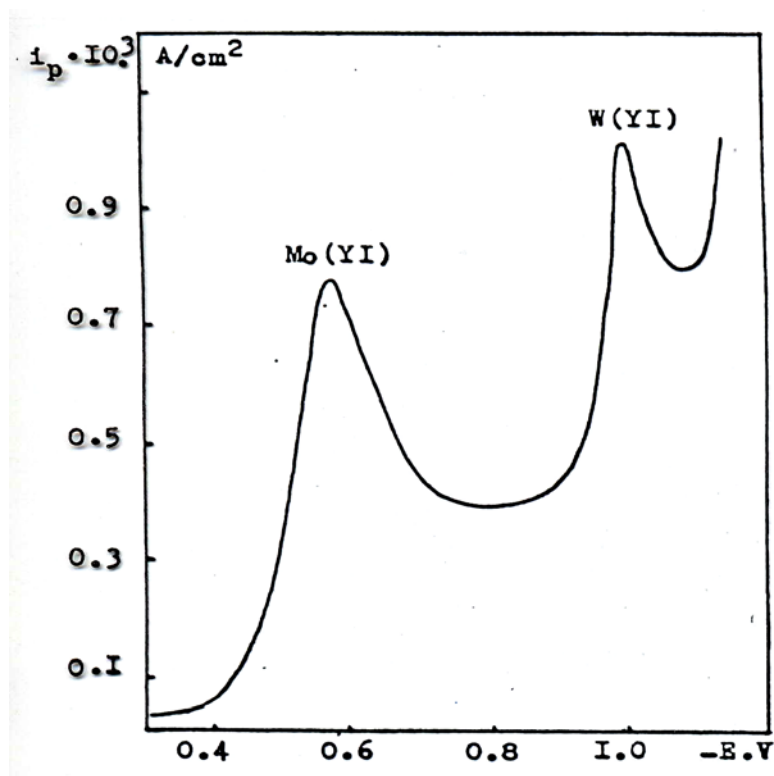
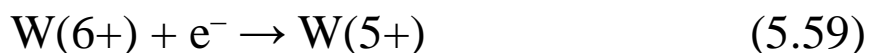


Рисунок 22 – Вольтамперограмма  $10^{-3}$  моль/л раствора Mo(VI) и W(VI) на фоне МОРС, содержащем 7,2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 6,7 М ДМФ

Для вольтамперометрического определения вольфрама(VI) в продуктах металлургического производства в качестве фоновых электролитов удобно применять смеси концентрированных минеральных кислот, в которых растворяют металлическую пробу. Введение в такие фоновые электролиты органических растворителей, являющихся комплексообразу-

ющими агентами, позволяет формировать селективный сигнал W(VI) в виде четкого катодного пика, высота которого линейно зависит от содержания вольфрама(VI) в исследуемом растворе в достаточно широком диапазоне его концентраций. Так, на фоне смеси 10 М HCl и 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в присутствии 0,4 М этиленгликоля вольфрам(VI) восстанавливается на РКЭ при E<sub>п</sub> = -0,61 В (нас.к.э.), при этом с увеличением содержания этиленгликоля в растворе наблюдается сдвиг потенциала восстановления W(VI) в область более отрицательных значений, что свидетельствует о процессе комплексообразования с участием ионов деполяризатора. Прямо пропорциональная зависимость предельного катодного тока вольфрама(VI) от его содержания в растворе в данных условиях соблюдается в пределах от 1,0·10<sup>-5</sup> до 1,0·10<sup>-2</sup> моль/л [154]. Электродный процесс протекает необратимо с участием 1 электрона в соответствии с общей схемой:



при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (коэффициент Семерано в оптимальных условиях проявления аналитического сигнала W(VI) равен 0,40). В таблице 23 приведены электрохимические характеристики W(VI) в хлористоводородно-фосфорнокислых растворах, содержащих этиленгликоль.

В данных условиях на вольтамперометрическое поведение W(VI) не оказывают влияния ионы Fe(III), Mn(II), Cr(III), Ti(IV), Mo(VI), Zn(II); влияние ионов Cu(II), Ni(II), Nb(V), V(V) необходимо учитывать при соотношениях W : Me > 1.

Таблица 23

Электрохимические характеристики W(VI) на фоне смеси 10 М HCl + 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в присутствии 0,4 М EtGly (C<sub>W(VI)</sub> = 2·10<sup>-4</sup> М; t = 25 °С, нас.к.э.)

$\nu$ , В/с	$-E_n$ , В	$I_n \cdot 10^6$ , А	$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /с	$\alpha$	$k_{sh} \cdot 10^8$ , см/с	$\Delta G$ , кДж/М
0,125	0,59	0,49	6,61	0,35	1,72	22,5
0,25	0,60	0,71	6,79	0,36	1,73	22,6
0,50	0,62	0,99	6,24	0,37	1,75	22,9
1,0	0,65	1,35	6,10	0,38	1,75	23,1
2,0	0,68	1,63	6,29	0,39	1,76	23,2

Хлористоводородно-фосфорнокислые среды, содержащие водно-этанольный раствор тиюксина (8-меркаптохинолина), также можно использовать для селективного определения W(VI) в сталях и сплавах [155]. В растворах состава 8 М HCl + 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,005 М тиюксина + 0,2 М EtOH вольфрам(VI) восстанавливается на РКЭ с образованием четкого катодного максимума тока при потенциале -0,61 В (нас.к.э.). Электродный процесс протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. Линейная зависимость предельного тока вольфрам(VI) от его содержания в хлористоводородно-фосфорнокислых водно-этанольных растворах тиюксина сохраняется в области концентраций  $4,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л W(VI). Определению вольфрама(VI) в данных условиях не мешают 100-кратные избытки ионов цинка(II), алюминия(III), галлия(III), циркония(IV), германия(IV), олова(IV), тантала(V), мышьяка(V), сурьмы(V), хрома(III), молибдена(VI), марганца(II), железа(III), 10-кратные количества кобальта(II), равные количества меди(II) и никеля (II); ванадий(V) и ниобий(V) не образуют пиков на вольтамперограммах, что позволяет рекомендо-

довать данный фоновый электролит для вольтамперометрического селективного определения вольфрама(VI) в сплавах [156].

Новые аналитические возможности в вольтамперометрии вольфрама(VI) и молибдена(VI) связаны с применением в качестве рабочих электродов модифицированных угольных пастовых электродов, позволяющих вводить модификатор (органический реагент, растворитель с высокой сольватирующей способностью) непосредственно в их матрицу [157]. Положительный эффект в данном случае достигается предварительным сорбционным концентрированием определяемого элемента за счет селективной реакции с модификатором, после чего вольтамперометрически устанавливается содержание поверхностно-связанного вещества. Измерения можно проводить на электродах следующего состава: 0,5 г углерода + 0,5 мл ДМФ (ДМС) + 0,2 мл дибутилфталата + 0,25 г парафина. Техника эксперимента предполагает погружение микроэлектрода, изготовленного из данных материалов, в анализируемый раствор вольфрама(VI) (молибдена(VI)) в сернокислом электролите, выдержку в течение 60 с, перенесение в электрохимическую ячейку с 2 М раствором  $H_2SO_4$  и съемку катодной вольтамперограммы в заданной области потенциалов [158].

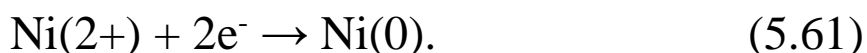
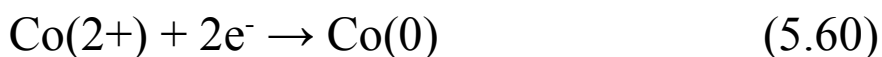
Для исследования состава и износостойкости вольфрам-содержащих покрытий и поверхностных слоев, как и в случае молибдена, возможно применение рентгенофлуоресцентно-электрохимической техники с использованием концентрированных минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью на основе диметилсульфоксида и серной кислоты [159].

### 5.3.6. Кобальт, никель

Электрохимическое поведение ионов кобальта(II) и никеля(II) в неводных средах описано достаточно полно. По полярографическим данным восстановление протекает необратимо, причем степень необратимости выше в случае никеля(II) [2]. Соли кобальта(II) в различных растворителях восстанавливаются на РКЭ до металла, давая одну полярографическую волну. Для никеля(II) определяющей реакцией также является восстановление до металла, однако при различных условиях она проявляется в виде двухступенчатой волны [4]. Так, при электровосстановлении в ацетонитриле хлорида никеля(II) наблюдаются две волны, высота которых зависит от концентрации хлорида, при этом первую волну приписывают восстановлению комплексов  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NiCl}_3]^-$ ,  $[\text{NiCl}_2]$  и  $[\text{NiCl}]^+$ , имеющих примерно равные значения констант образования. Определяющее значение при электровосстановлении ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  имеет высокая комплексообразующая способность этих металлов, в связи с чем в комплексообразующих электролитах и наблюдается ступенчатое восстановление, относящееся к комплексам различного состава, а конечным продуктом восстановления может быть не только металл, но и комплексы нулевой валентности. Повышенной способностью к комплексообразованию, приводящей к образованию прочных гидратов кобальта и никеля в водных растворах, объясняется также то, что прибавление неводного растворителя (менее активного лиганда, чем  $\text{OH}^-$ ) к водным растворам солей этих металлов увеличивает обратимость их восстановления. Процессу разряда кобальта(II) и никеля(II) часто предшеству-

ет реакция десольватации или диссоциации комплексного иона, большое значение для электродного процесса имеют обменные реакции между анионами фона и окружением катионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ , а также адсорбционные процессы на поверхности электрода с участием молекул растворителя, фонового электролита и образующихся комплексов.

В кислых перхлоратных растворах (0,1 М перхлорат натрия, pH 0,2), содержащих от 3 до 6 М ДМФ (ДМС)  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  восстанавливаются на РКЭ с образованием максимумов тока при потенциалах  $-1,15 \div -1,20 \text{ В}$  и  $-0,95 \div -1,05 \text{ В}$  (нас.к.э.) соответственно. Электродный процесс протекает необратимо в соответствии с общими схемами:



Значения коэффициентов Семерано, найденные для данных условий электровосстановления кобальта(II) и никеля(II), составляют величины от 0,36 до 0,46 и от 0,32 до 0,44 соответственно, что указывает на диффузионно-кинетический характер предельного тока. На основании зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена от логарифмов концентраций ДМФ и ДМС можно говорить о существовании в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексных частицах, включающих в состав координационной сферы молекулы ДМФ и ДМС:





Найденным в соответствии с уравнением (5.13) константам устойчивости сольватных комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ДМФ и ДМС, образующихся в объеме раствора, соответствуют значения  $pK_{\text{y}(\text{Co})} = 1,82$  и  $1,85$ ;  $pK_{\text{y}(\text{Ni})} = 1,63$  и  $1,70$  соответственно. Значения максимумов катодных токов кобальта(II) и никеля(II) в данных условиях линейно зависят от их содержания в растворе в области концентраций  $2,0 \cdot 10^{-4} \div 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

На фоне 1 М раствора хлорида калия, содержащего от 3 до 6 М диметилформамида или диметилсульфоксида, кобальт(II) и никель(II) восстанавливаются на РКЭ, образуя максимумы тока в области потенциалов от  $-1,20$  до  $-1,25$  В и от  $-1,05$  до  $-1,15$  В соответственно. Электровосстановление протекает необратимо в соответствии с уравнениями (5.60) и (5.61) при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (значения коэффициентов Семерано меньше 0,5). Зависимости равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена кобальта и никеля от логарифмов концентраций ДМФ, ДМС и хлорид-ионов показали, что собственно электродному процессу предшествует диссоциация комплексных частиц, образующихся в растворе, протекающая в соответствии с уравнениями реакций:







Устойчивость смешанных комплексов, образующихся в данных условиях в объеме раствора, характеризуется следующими значениями  $pK_y$ : для комплексов кобальта(II) с ДМФ 1,94, с ДМС 1,98; для комплексов никеля(II) – 1,72 и 1,81 соответственно.

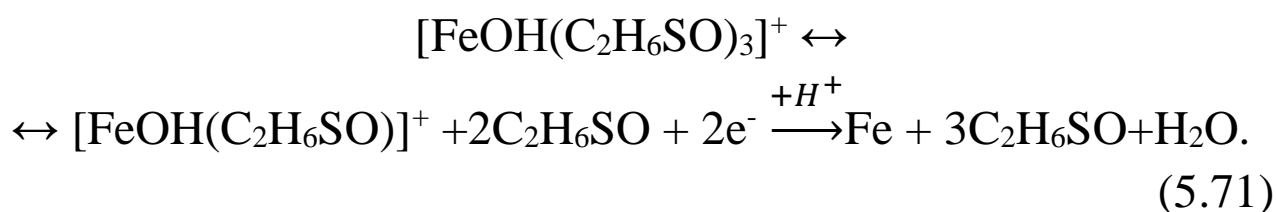
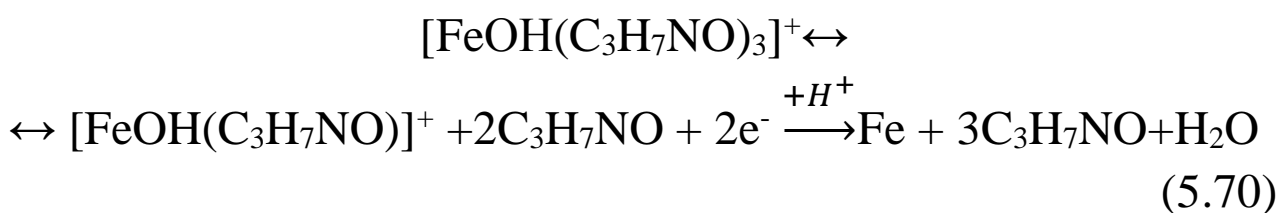
Прямо пропорциональные зависимости между максимальными значениями катодных токов кобальта(II) и никеля(II) и их содержанием в хлористоводороднокислых растворах диметилформамида и диметилсульфоксида соблюдаются в области концентраций  $8,0 \cdot 10^{-5} \div 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л Co(II) и  $6,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ni(II).

### 5.3.7. Железо, марганец, хром

В неводных растворителях процессы электровосстановления ионов железа изучены, в основном, для электролитов, способных образовывать достаточно прочные комплексы, показано, что восстановление железа(III) и железа(II) происходит необратимо: первого – в две ступени, второго – одноступенчато, причем первая ступень восстановления Fe(III) не всегда истинная, поскольку оно часто наступает при потенциале более положительном, чем анодное растворение ртути [2].

В смешанных водно-органических средах железо(II) на фоне 1,0 М раствора перхлората натрия в ДМФ-содержащем электролите (рН 3) восстанавливается на РКЭ в области по-

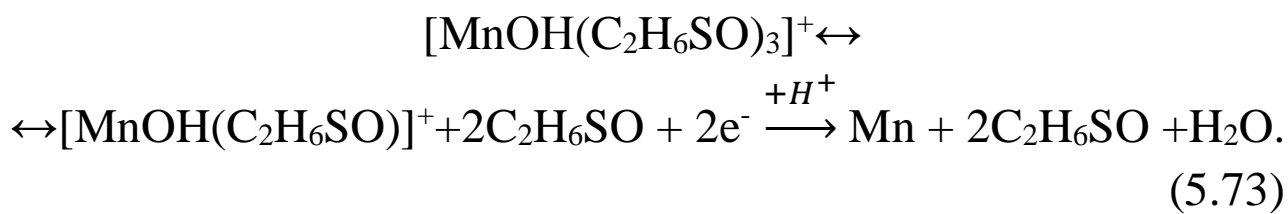
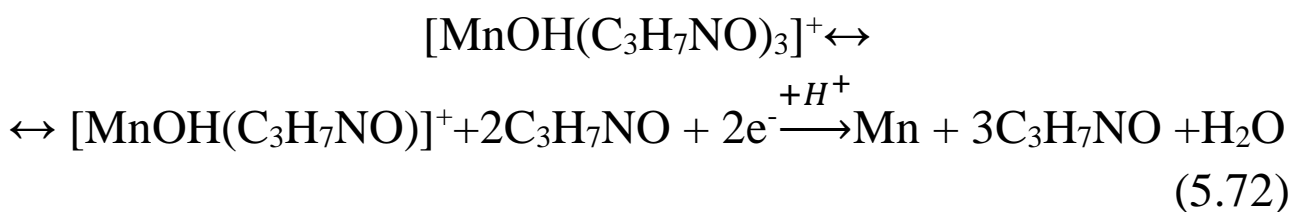
тенциалов от -1,30 до -1,40 В (нас.к.э.). Процесс протекает необратимо с участием двух электронов при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (коэффициент Семерано принимает значения от 0,42 до 0,48 при увеличении содержания ДМФ от 2 до 6 М). Линейная зависимость между значением предельного катодного тока Fe(II) и его концентрацией в растворе сохраняются в диапазоне  $2,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В ДМС-содержащих электролитах электровосстановление протекает также необратимо с участием двух электронов, при этом предельный ток контролируется диффузией (коэффициент Семерано равен 0,51). Линейная зависимость между значением предельного катодного тока Fe(II) и его концентрацией в диметилсульфоксидсодержащем растворе сохраняются в диапазоне  $1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. На основании анализа зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена железа(II) от логарифмов концентраций ДМФ и ДМС, а также с учетом того, что при  $pH = 3$  железо(II) присутствует в растворе преимущественно в форме  $[Fe(OH)]^+$ , можно записать следующие уравнения электрохимических реакций, протекающих в данных условиях:



Изучение электровосстановления железа(III) в присутствии ДМФ и ДМС затруднено вследствие того, что области рабочих потенциалов для ДМФ- и ДМС-содержащих электролитов, где они электрохимически стабильны, не позволяют работать при анодных потенциалах, соответствующих первой ступени восстановления железа(III) в кислых средах ( $+0,70 \div +0,60$  В). На фоне комплексообразующих оксалатных, цитратных и тартратных электролитов при различных значениях pH железо(III) восстанавливается на электроде в две стадии в весьма широкой области потенциалов, при этом добавление в растворы диметилформамида или диметилсульфоксида практически не оказывает влияния на характер вольтамперных кривых.

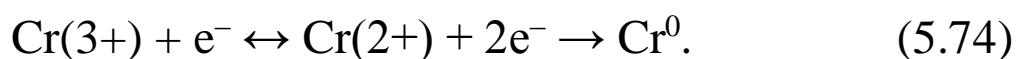
В неводных органических растворителях марганец(II) восстанавливается на РКЭ, как правило, с участием двух электронов до металла, давая одну волну [4]. В смешанных водно-органических электролитах на фоне 1,0 М раствора перхлората натрия (pH 3) в присутствии ДМФ Mn(II) образует максимум тока в области потенциалов от -1,42 до -1,46 В (нас.к.э.) при изменении концентрации ДМФ от 2 до 6 М. Электродный процесс квазиобратим, протекает с участием двух электронов при диффузионном контроле предельного тока, который прямо пропорционален содержанию Mn(II) в растворе в области концентраций от  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В присутствии ДМС электровосстановление марганца протекает также квазиобратимо в области потенциалов от -1,43 до -1,48 В с участием двух электронов, но при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (коэффициент Семерано принимает значения от 0,43 до 0,45 при изменении концентрации ДМС от 2 до 6 М). Линейная зависимость пре-

дельного тока от содержания марганца(II) в растворе соблюдается в диапазоне его концентраций  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. На основании рассчитанных значений равновесных потенциалов и токов обмена марганца в зависимости от концентраций диметилформамида и диметилсульфоксида можно записать следующие уравнения электрохимических реакций, протекающие с участием Mn(II) в данных условиях:



Хром(III) в неводных растворах на фоне перхлората натрия восстанавливается на электроде двухступенчато, первая ступень одноэлектронна и обратима, вторая – двухэлектронна и необратима [2]. В растворах других солей, в т.ч. комплексообразующих, ступенчатость восстановления хрома (III) сохраняется, восстановление комплексов с органическими лигандами осуществляется одноэлектронно. Установлена корреляция между значениями потенциалов полуволн этих ступеней и электронным строением комплексов, определены кинетические параметры процесса разряда иона Cr(III) в ряде некомплексообразующих и комплексообразующих электролитов.

В смешанных кислых водно-органических электролитах, содержащих ДМФ и ДМС, хром(III) восстанавливается на РКЭ с образованием двух максимумов тока в области потенциалов от -0,8 до -1,1 В (нас.к.э.). На фоне хлористоводороднокислого раствора (1 М HCl) в присутствии 4 М ДМФ хром(III) образует максимумы тока при -0,88 и -1,04 В. Первой волне отвечает обратимое одноэлектронное восстановление Cr(III) с диффузионно-кинетическим контролем предельного тока (коэффициент Семерано равен 0,38), второй волне – необратимое двухэлектронное до свободного металла в соответствии с общей схемой:



Значения равновесных потенциалов и токов обмена для процессов с участием Cr(III) (первая волна) и Cr(II) (вторая волна) в растворах с различной концентрацией ДМФ и хлорида позволили рассчитать составы комплексных частиц, образующихся в растворе и разряжающихся на электроде в соответствии с уравнениями диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:



В хлористоводороднокислых растворах, содержащих 4 М ДМС, электровосстановление хрома(III) протекает также двухстадийно с образованием максимумов тока при -0,90 и -1,08 В. Электродный процесс по первой ступени протекает обратимо с участием одного электрона, по второй ступени –

необратимо с участием двух электронов в соответствии с общей схемой (5.74) при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока по первой стадии электровосстановления. Собственно электродному процессу предшествуют стадии диссоциации комплексных частиц хрома в соответствии с уравнениями:



Для смешанных комплексов хрома(III), преобладающих в объеме раствора, значениям констант устойчивости соответствуют величины  $pK_y = 2,18$  в диметилформамидных средах и  $pK_y = 2,21$  в диметилсульфоксидных электролитах.

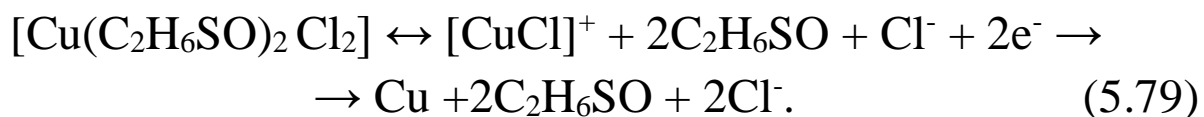
Линейная зависимость предельного тока первой волны хрома(III) от его содержания в хлористоводороднокислых растворах ДМФ и ДМС соблюдается в диапазоне его концентраций от  $5,0 \cdot 10^{-5}$  до  $4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### 5.3.8. Медь, кадмий, цинк

В неводных растворителях для ионов меди(II) характерно явление селективной сольватации, при этом одноступенчатое двухэлектронное восстановление происходит чаще всего необратимо, а предельные токи контролируются диффузией [2]. На механизм электровосстановления меди(II) в органических средах большое влияние оказывают катионы фоновых электролитов. Изучена кинетика разряда-ионизации меди на твердых электродах в ДМФ, ДМС, ацетонитриле и других органических растворителях, показано, что скорость катодного про-

цесса низкая, в присутствии комплексообразователей она еще более замедляется, а токи обмена падают с понижением диэлектрической проницаемости.

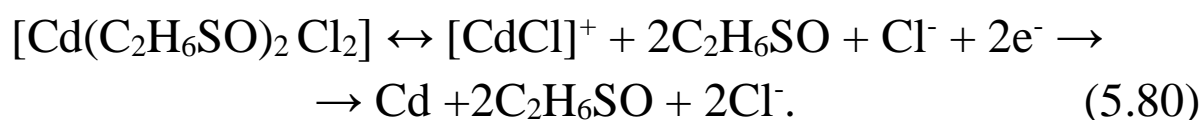
В хлористоводороднокислых растворах ДМС медь(II) восстанавливается на электроде при  $-0,12 \div -0,15$  В (нас.к.э.) с хорошо выраженным максимумом тока, потенциал которого смещается в область более отрицательных значений при увеличении концентрации ДМС в электролите. Электродный процесс квазиобратим, протекает с участием 2 электронов, степень необратимости нарастает с ростом содержания диметилсульфоксида в растворе. На циклической вольтамперограмме меди фиксируется также анодный пик тока, и соответствующие предельные токи линейно зависят от содержания  $\text{Cu(II)}$  в растворе в области концентраций от  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л при соотношении компонентов ДМС :  $\text{HCl}$  (1 М раствор) :  $\text{H}_2\text{O} = 3 : 3 : 4$  (по объёму). На основании логарифмических зависимостей предельного диффузионного тока  $\text{Cu(II)}$  от значений равновесного потенциала и тока обмена в растворах с различной концентрацией ДМС и хлорида можно записать следующее уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях:



Константе устойчивости смешанного диметилсульфоксидхлоридного комплекса меди(II) соответствует значение  $pK_y = 1,74$ .

Введение избытка ДМФ в фоновый электролит до соотношения компонентов ДМС : ДМФ : HCl (1 М раствор) = 3 : 4 : 3 приводит к исчезновению катодного пика тока меди(II) и смещению анодного пика в область менее отрицательных значений, что можно объяснить формированием в данных условиях электрохимически неактивной формы диметилформамидного комплекса меди(I), окисляющегося на электроде до соответствующего комплекса меди(II) при съемке анодной вольтамперограммы.

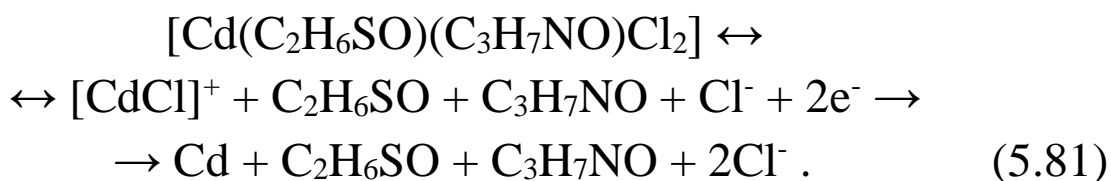
При электровосстановлении кадмия(II) в смешанном электролите состава ДМС : HCl (1 М раствор) : H<sub>2</sub>O = 3 : 3 : 4 (по объёму) на вольтамперограмме фиксируется катодный пик тока в области потенциалов -0,55 ÷ -0,65 В (нас.к.э.), отвечающий протеканию необратимого электродного процесса с участием 2 электронов, причем степень необратимости также, как и в случае с медью(II), нарастает с увеличением содержания ДМС растворе. На циклической вольтамперограмме фиксируется анодный пик тока, при этом значение предельного тока Cd(II) прямо пропорционально его содержанию в растворе в области концентраций от  $5,0 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л Cd(II). Исследование логарифмических зависимостей предельного диффузионного тока Cd(II) от значений равновесного потенциала и тока обмена в растворах с различной концентрацией ДМС и хлорида показало, что в данных условиях протекает электрохимическая реакция в соответствии со следующим уравнением:





Устойчивость диметилсульфоксидхлоридного комплекса кадмия(II), образующегося в данных условиях в объеме раствора, характеризуется значением  $pK_y = 1,82$ .

Введение избытка ДМФ в фоновый электролит до соотношения компонентов ДМС : ДМФ : HCl (1 М раствор) = 3 : 4 : 3 приводит к смещению потенциала электровосстановления кадмия(II) в область более отрицательных значений. Зависимости равновесного потенциал и логарифма тока обмена кадмия от логарифма его концентрации в растворе при различных концентрациях ДМС, ДМФ и хлорида свидетельствуют об участии в электрохимическом процессе смешанных хлоридных диметилсульфоксид-диметилформамидных комплексов кадмия(II) в соответствии с уравнением реакции:



В данных условиях Cd(II) восстанавливается также необратимо с диффузионным контролем предельного тока, который линейно зависит от его содержания в растворе в области концентраций  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при этом пик тока на анодной ветви циклической вольтамперограммы не фиксируется. Обеспечение условий избирательного формирования электроаналитических сигналов аналитов на катодном и анодном участках циклических вольтамперограмм, предполагающих либо только катодную, либо только анодную активность деполяризаторов существенно повышает точность и селективность вольтамперометрического определения содержания металлов в объектах сложного химического состава [160].

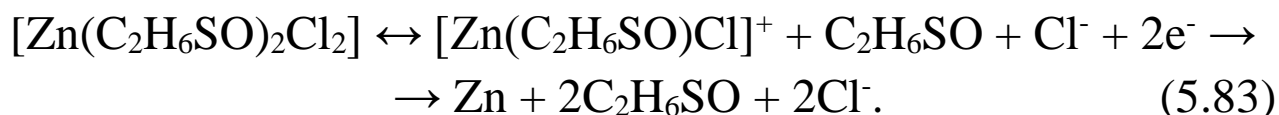
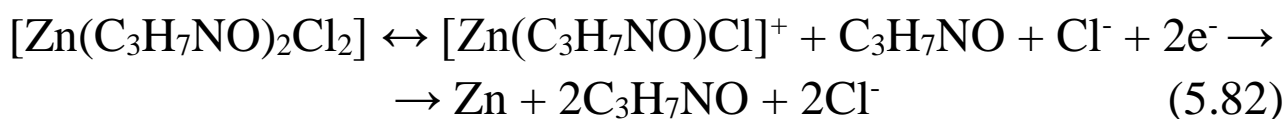
Как было показано выше, такие условия достигаются оптимизацией концентрационных соотношений компонентов МОРС при системном регулировании показателей селективности определения, лежащим в основе нового подхода в вольтамперометрии металлов с применением органических растворителей с высокой сольватирующей способностью – *метода системной селективности* [161, 162], что продемонстрировано на примере системы медь(II) – кадмий(II) – ДМС – ДМФ – HCl.

Дальнейшее развитие метода системной селективности предполагает использование широкой номенклатуры как апротонных дипольных, так и электронодонорных (диоксан, простые эфиры, триэтиламин) растворителей, растворителей с Н-связью (спирты, карбоновые кислоты) и ряда других в составе смешанных минерально-органических фоновых сред.

Электровосстановление ионов цинка(II) в неводных средах изучено достаточно подробно, показано, что электродный процесс в большинстве случаев протекает обратимо либо квазиобратимо с участием двух электронов, отмечено, что по сравнению с водными растворами в органических растворителях скорость катодного процесса ниже, а степень необратимости нарастает с увеличением содержания растворителя в водно-органических системах [2]. На электровосстановление Zn(II) большое влияние оказывает адсорбция на электроде частиц, включающих восстанавливающийся катион металла, молекулы растворителя, ионы фонового электролита, изменяющие не только параметры процесса, но и его механизм. Особенно велика роль адсорбции молекул растворителя на твердых электродах. Блокируя поверхность электрода, молекулы органического растворителя замедляют процесс восста-

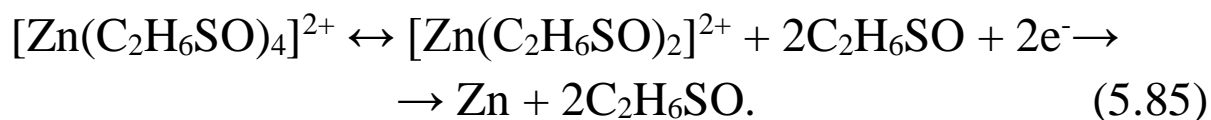
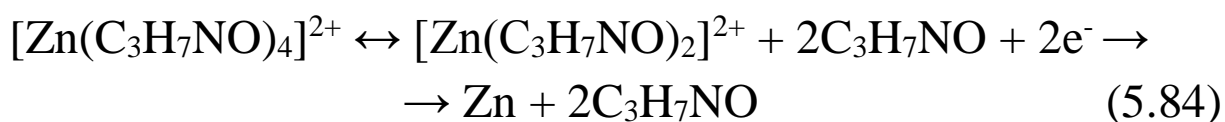
новления иона металла, в результате чего скорость катодного процесса (при прочих равных условиях) на твердом электроде ниже, чем на РКЭ.

В смешанных кислых диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих растворах хлорида калия цинк(II) восстанавливается на РКЭ с образованием максимума тока в области потенциалов от -1,05 до -1,12 В (нас.к.э.) при содержании органического растворителя от 3 до 6 М. Электродный процесс протекает необратимо с участием двух электронов, а в значение предельного катодного тока существенный вклад вносит адсорбция (коэффициент Семерано изменяется от 0,65 до 0,81 при увеличении концентрации ДМФ и ДМС от 3 до 6 М). Линейный характер зависимости предельного тока от содержания Zn(II) в растворе соблюдается в области его концентраций от  $2,0 \cdot 10^{-5}$  до  $4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. На основании зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена цинка от логарифмов концентраций ДМФ, ДМС и хлорида можно записать следующие уравнения электрохимических реакций, протекающих в данных условиях:



Найденным в соответствии с уравнением (5.13) константам устойчивости смешанных комплексов цинка(II) с ДМФ и ДМС, образующихся в растворе хлорида калия, соответствуют значения  $\text{p}K_y = 1,14$  и  $1,18$  соответственно.

На фоне 5 М раствора ДМФ (0,05 М водный раствор хлорной кислоты) цинк(II) восстанавливается на электроде при -1,02 В, а на фоне 5 М раствора ДМС при -1,08 В. Электродный процесс так же, как и в случае хлоридного фона, протекает необратимо с участием двух электронов с преобладающим вкладом адсорбции в значение предельных токов. С учетом значений равновесных потенциалов и токов обмена цинка(II) в зависимости от концентраций ДМФ и ДМС в растворе можно записать следующие уравнения электрохимических реакций, протекающих с участием Zn(II), ДМФ и ДМС в перхлоратных средах:



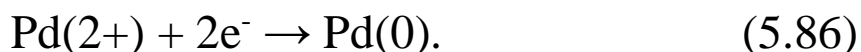
Найденным величинам констант устойчивости комплексов цинка(II) с ДМФ и ДМС, образующихся в объеме раствора, соответствуют значения  $pK_y = 1,16$  и  $1,21$  соответственно.

### 5.3.9. Палладий, платина, серебро

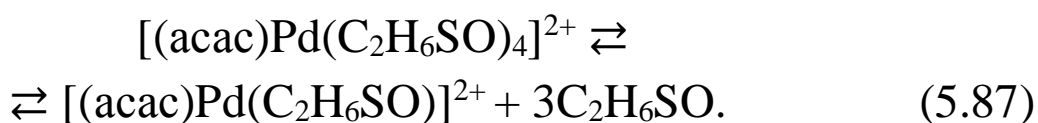
Электровосстановление платиновых металлов из комплексобразующих неводных растворителей протекает, как правило, многоступенчато, обратимость процесса определяется природой лигандов и строением комплексов, иногда температурой среды [2]. Первые ступени обычно одноэлектронны и обратимы, последующие – необратимы, и в процессах, соот-

ветствующих им, может принимать участие несколько электронов.

Палладий(II) на фоне 0,2 М раствора перхлората лития в смешанном диметилсульфоксид-ацетилацетонатном электролите (при соотношении компонентов 2:8 по объему) восстанавливается на электроде с образованием воспроизводимого максимума тока при потенциале -0,82 В (дон.Нг). Данный максимум тока соответствует восстановлению палладия(II) согласно общей схеме:

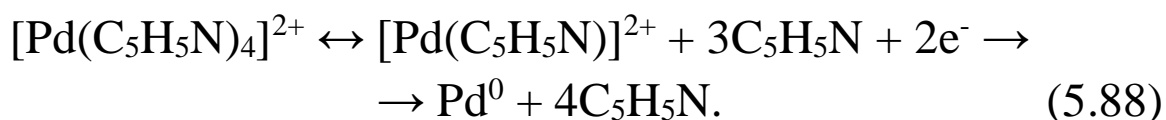


Электродный процесс протекает необратимо с диффузионно-кинетическим контролем предельного тока (значение коэффициента Семерано составляет 0,36), величина которого линейно зависит от содержания Pd(II) в растворе в области его концентраций от  $2,0 \cdot 10^{-4}$  до  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Характер зависимости равновесного потенциала и логарифма тока обмена палладия(II) от логарифма концентрации ДМС в смешанном электролите позволяет говорить о существовании в растворе диметилсульфоксидсодержащего комплекса Pd(II), включающего в состав координационной сферы четыре молекулы ДМС, и электрохимически активном комплексе, включающем две молекулы ДМС, что можно представить уравнением диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:



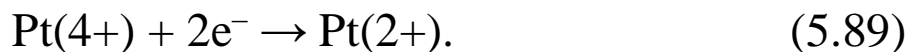
Рассчитанной константе устойчивости данного комплекса соответствует значение  $pK_y$ , равное 2,73.

В 0,1 М пиридинсодержащих электролитах на фоне 1 М раствора хлорида калия палладий(II) необратимо восстанавливается в области потенциалов от -0,18 до -0,22 В (нас.к.э.), при этом в растворе преобладают комплексы Pd(II) с пиридином состава  $Pd : Py = 1 : 4$ , а на электроде разряжаются комплексные частицы состава 1 : 2, что можно представить следующим уравнением электрохимической реакции:



Для данного пиридин-палладиевого комплекса значение  $pK_y$  составляет величину, равную 3,16.

Платина(IV) в 4-6 М диметилформаamidных растворах этилендиамина (0,01 М) на фоне 0,2 М  $KNO_3$  восстанавливается на РКЭ в области потенциалов от -0,47 до -0,52 В (нас.к.э.) в зависимости от содержания ДМФ в растворе. Электровосстановление протекает необратимо с участием двух электронов при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока (коэффициент Семерано равен 0,38) в соответствии с общей схемой:



Прямо пропорциональная зависимость между значением максимального катодного тока Pt(IV) и ее содержанием в этилендиамин-диметилформаamidных растворах нитрата калия соблюдается в пределах концентраций от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В 4-6 М диметилсульфоксидных растворах

этилендиамина на фоне 0,2 М  $\text{KNO}_3$  платина(IV) восстанавливается на электроде в области потенциалов -0,48 до -0,53 В (нас.к.э.) в зависимости от содержания ДМС в растворе. Электровосстановление протекает также необратимо с участием двух электронов с бóльшим кинетическим вкладом в значение максимального тока по сравнению с диметилформамидными средами (коэффициент Семерано составляет 0,31). Линейная зависимость между значением максимального катодного тока  $\text{Pt(IV)}$  и ее содержанием в этилендиамин-диметилсульфоксидных растворах нитрата калия соблюдается в пределах концентраций от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

При исследовании электровосстановления серебра(I) в неводных средах показано [2], что процесс протекает необратимо с участием одного электрона, а в результате образования амальгамы восстановление на ртутном электроде происходит особенно легко. Однако в ряде растворителей (ДМФ, ДМС, АН и др.) волна восстановления  $\text{Ag(I)}$  лежит в области потенциалов анодного окисления ртути и может быть зафиксирована лишь на платиновом или другом инертном электроде. Восстановление на платине несколько затруднено, что приводит иногда к квазиобратимому электродному процессу. Отмечено, что для ионов серебра(I) прослеживается корреляция между  $E_{1/2}$  и донорным числом растворителя. В смешанных водно-органических растворителях, содержащих диметилформамид и диметилсульфоксид, электрохимическое поведение серебра(I) аналогично электрохимическому поведению ионов меди(I), где наблюдается специфическое взаимодействие этих катионов с растворителем.

#### ***5.4. Вольтамперометрическое поведение f-элементов в растворах МОРС, содержащих диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин***

##### ***5.4.1. Редкоземельные элементы***

Известно, что преобладающее большинство ионов лантаноидов восстанавливаются на электроде в неводных органических растворителях непосредственно до металла через трехэлектродную реакцию, причем электродные процессы, как правило, обратимы. Данные закономерности нарушаются при наличии процессов комплексообразования в растворах, а также при восстановлении ионов РЗЭ в водно-органических смесях [2]. В области исследования электрохимического поведения ионов редкоземельных элементов в смешанных водно-органических растворителях к настоящему времени изучено электровосстановление ионов РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп в галогенидных минерально-органических электролитах [163-165], описаны электрохимически активные формы f-элементов (минерально-органические сольваты) в вольтамперометрическом анализе [166], предложены новые фоновые электролиты для селективного вольтамперометрического определения РЗЭ на основе минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью [163-170].

В данном разделе приведены результаты исследований вольтамперометрического поведения ионов ряда лантаноидов – РЗЭ цериевой группы (церия, прееодима, неодима и европия), а также гадолиния, тербия и диспрозия в минерально-органических растворителях, содержащих ДМС и ДМФ.



Введение ДМС в хлоридные растворы церия(III), празеодима (III) и европия(III) приводит к формированию катодных пиков тока в области потенциалов от -0,8 до -1,8 В (нас.к.э.) [163], пригодных для аналитического использования. Увеличение содержания ДМС в фоновом электролите (хлористоводородный раствор хлорида лития) вызывает смещение потенциалов восстановления в область более отрицательных значений, при этом предельные токи с увеличением концентрации органического растворителя от 0,5 до 2,5 моль/л возрастают для Ce(III) в  $2 \div 2,5$  раза, Pr(III) и Eu(III) – в  $1,1 \div 1,4$  раза и наблюдается улучшение воспроизводимости вольтамперограмм. На рисунке 23 приведены вольтамперограммы хлоридного раствора смеси Ce(III), Pr(III) и Eu(III) в отсутствие и в присутствии диметилсульфоксида.

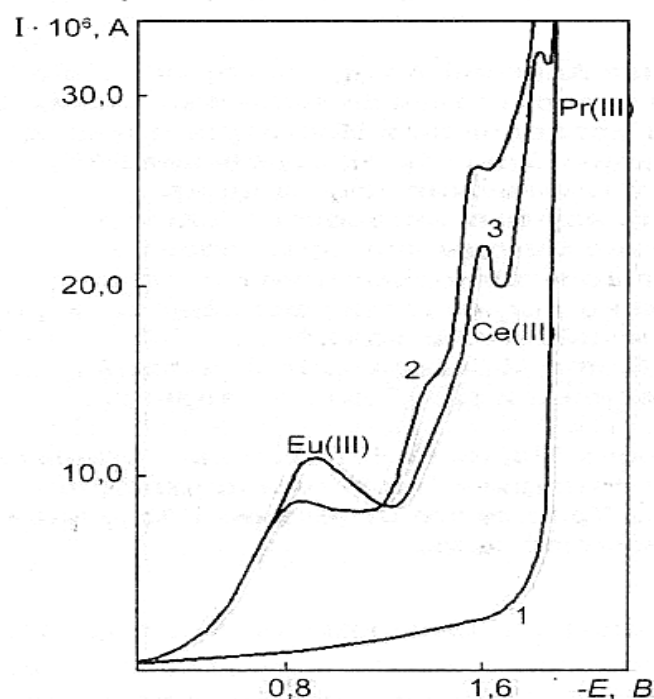


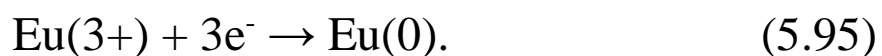
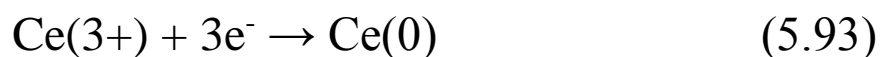
Рисунок 23 – Катодные вольтамперограммы  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворов Ce(III), Pr(III) и Eu(III) на фоне 0,25 М LiCl, pH 3,0 (HCl),  $v=0,25$  В/с: 1 – фон, 2 – в отсутствие ДМС, 3 – в присутствии 2,5 М ДМС

Как видно из рисунка 23, разность потенциалов максимумов тока ( $\Delta E$ ) в отсутствие ДМС составляет для пары европий – церий 450 мВ, для пары церий – празеодим  $\Delta E = 230$  мВ, а в присутствии ДМС: 740 и 250 мВ соответственно. Причиной, вызывающей сдвиг катодных потенциалов, является образование комплексных частиц Ce(III), Pr(III) и Eu(III), включающих в состав координационной сферы молекулы органического растворителя. На основании зависимостей равновесных потенциалов и токов обмена церия, празеодима и европия от концентрации ДМС и хлорида в растворе установлен состав преобладающих в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексов, что можно представить уравнениями диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:



Найденным значениям констант устойчивости смешанных комплексов церия(III), празеодима(III) и европия(III), преобладающих в хлористоводороднокислых диметилсульфоксидсодержащих растворах, отвечают следующие значения  $pK_y$ : для комплекса церия(III) 1,46, для комплекса празеодима(III) 1,51, для комплекса европия(III) 1,62.

Электрохимически активные формы комплексов, содержащие в составе координационной сферы 2 молекулы ДМС, восстанавливаются на электроде квазиобратимо в соответствии с уравнениями реакций:



Предельные токи церия(III), празеодима(III) и европия(III) в водных средах имеют диффузионную природу, в диметилсульфоксидсодержащих растворах возрастает вклад адсорбции, наибольший для тока церия(III) (коэффициенты Семерано составляют величину 0,72; 0,68 и 0,53 соответственно). Линейные зависимости предельных токов деполяризаторов от их содержания в растворе сохраняются в области концентраций  $1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л для Ce(III),  $1,5 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л для Pr(III) и  $8,0 \cdot 10^{-5} \div 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л для Eu(III), при этом 50-кратные избытки магния, алюминия, кальция, циркония, ниобия, тантала, урана и ряда других элементов не оказывают влияния на значения предельных токов и не искажают вольтамперных кривых. В таблице 24 приведены результаты одновременного вольтамперометрического определения церия, празеодима и европия в модельных растворах.

Неодим(III) восстанавливается на ртутно-пленочном электроде в 1,0 М растворе хлорида лития в присутствии 0,6 М диметилсульфоксида при pH 2,5 (HCl), давая хорошо выраженный максимум тока при потенциале -2,62 В (нас.к.э.), при этом прямо пропорциональная зависимость между величиной предельного тока и содержанием неодима(III) в растворе сохраняется в диапазоне концентраций  $3,0 \cdot 10^{-4} \div 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л Nd(III) [163].

Таблица 24

Результаты одновременного вольтамперометрического определения церия, празеодима и европия в модельных растворах,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$  (0,25 М LiCl, 2,5 М ДМС, pH 3,0, HCL)

№ смеси	Элемент	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$s_r$
1	Ce	46,40	46,44	0,041
	Pr	35,40	35,77	0,051
	Eu	25,20	25,17	0,033
2	Ce	23,20	23,30	0,045
	Pr	47,20	47,24	0,060
	Eu	75,60	75,58	0,032

На рисунке 24 приведена вольтамперограмма Nd(III) на фоне диметилсульфоксидного раствора хлорида лития.

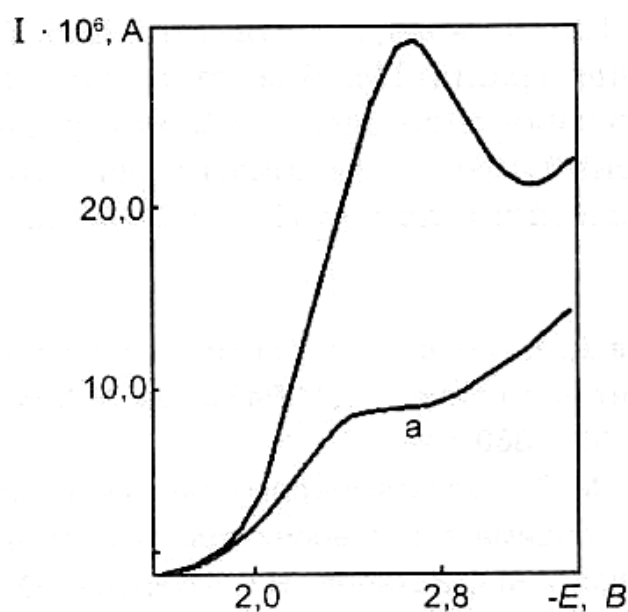


Рисунок 24 – Катодная вольтамперограмма  $3 \cdot 10^4$  моль/л раствора Nd(III) на фоне 1,0 М LiCl + 0,6 М ДМС, pH 2,5 (HCl), а – фон (РПЭ,  $v = 0,5$  В/с, нас.к.э.)

В данных условиях удовлетворительные катодные волны неодима(III) фиксируются также на импрегнированном графитовом электроде, модифицированном  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (ИГЭ), при этом линейная зависимость предельного тока  $\text{Nd(III)}$  от его концентрации в растворе соблюдается в интервале от  $6,0 \cdot 10^{-5}$  до  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. С уменьшением концентрации хлорида лития в фоновом растворе от 1,0 до 0,1 М катодные волны неодима(III) на ИГЭ становятся более «размытыми», но формируется анодная волна при потенциале  $-2,68$  В, предельный ток которой линейно зависит от содержания  $\text{Nd(III)}$  в диапазоне концентраций  $3,0 \cdot 10^{-5} \div 3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. На вольтамперограммах растворов неодима(III) и празеодима(III) при pH 3,0 на фоне 0,05 М раствора бромистого тетраметиламмония (ТМАБ) на РПЭ фиксируются хорошо выраженные катодные волны обоих деполяризаторов (рисунок 25).

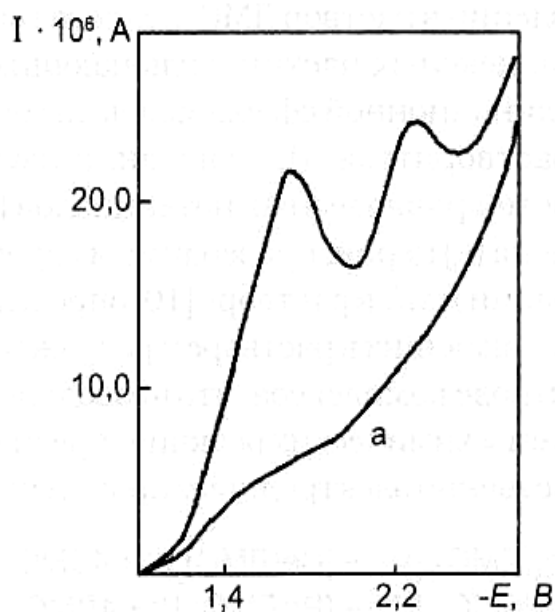


Рисунок 25 – Катодная вольтамперограмма раствора, содержащего  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л празеодима(III) и неодима(III), на фоне 0,05 М ТМАБ, pH 3,0, НС1; а – фон (РПЭ,  $v=0,5$  В/с,  $t=25$  С, нас.к.э.)

Линейные зависимости предельных токов празеодима(III) и неодима(III) от их содержания в растворе соблюдаются в интервалах их содержаний  $1,2 \cdot 10^{-4} \div 2,0 \cdot 10^{-3}$  и  $8,0 \cdot 10^{-5} \div 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л соответственно. Увеличение концентрации ТМАБ ведет к сдвигу потенциалов восстановления в область более отрицательных значений и формированию второй катодной волны празеодима при -2,15 В (нас.к.э). Замена ТМАБ на йодистый тетраметиламмоний (ТМАИ) приводит к формированию при  $C_{\text{ТМАИ}} = 0,1$  М четкого катодного пика тока Pr(III) с потенциалом -1,75 В и двух пиков Nd(III) с потенциалами -1,55 и -2,32 В, однако появление в этом случае фоновых максимумов при потенциалах -1,48 и -2,15 В затрудняет использование ТМАИ в качестве составляющей фона-электролита.

В большинстве работ по исследованию вольтамперометрического поведения РЗЭ в качестве составляющей фона-электролита используют хлорид лития. Изучение электрохимического восстановления гадолиния((III) на РПЭ в растворах фторида натрия показало, что на вольтамперограмме Gd(III), полученной в 0,5 М растворе NaF, образуется две волны [171]. Первая волна формируется в области фонового сигнала с потенциалом -0,70 В (нас.к.э.), при этом потенциал максимума тока с увеличением рН раствора смещается в область более отрицательных значений, а величина тока растет до значения рН=5. Вторая волна существует в области  $E = -1,22 \div -1,28$  В в интервале рН от 5,0 до 7,0. С увеличением рН потенциал максимума тока смещается в сторону менее отрицательных значений и ток уменьшается. Введение в раствор диметилформамида вызывает смещение второго потенциала максимума тока восстановления в область более отрицательных зна-

чений и исчезновение первой катодной волны, при этом существенное влияние на значение свободной энергии активации электродного процесса и стандартной скорости электронного переноса оказывает величина рН раствора [172, 173]. В таблице 25 приведены характеристики электродного процесса с участием Gd(III) в зависимости от рН.

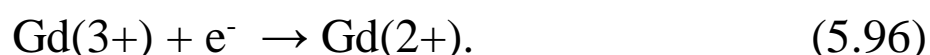
Таблица 25

Электрохимические характеристики катодного процесса с участием гадолиния(III) в диметилформамидфторидных электролитах при различных значениях рН среды ( $C_{\text{Gd(III)}}=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{ДМФ}}=0,1$  М,  $C_{\text{NaF}}=0,5$  М,  $v=0,2$  В/с)

<i>рН</i>	$\Delta E_{\text{ак}},$ <i>В</i>	<i>α</i>	<i>-E<sub>равн</sub>,</i> <i>В</i>	$i_0 \cdot 10^6$ <i>А/см<sup>2</sup></i>	$k_{sh}^0 \cdot 10^7$ <i>см/с</i>	$\Delta G$ <i>кДж/моль</i>
5,20	0,22	0,24	1,65	8,95	6,53	22,50
5,30	0,21	0,24	1,67	10,30	7,53	20,17
5,40	0,18	0,25	1,71	24,96	21,39	16,39
5,55	0,17	0,27	1,87	27,28	99,43	4,34
5,70	0,14	0,30	1,74	13,19	49,54	3,75
5,80	0,13	0,28	1,68	7,83	11,75	12,90
5,90	0,13	0,22	1,67	7,51	1,79	27,75
6,00	0,10	0,20	1,62	1,68	0,30	36,58

На рисунке 26 приведена катодная вольтамперограмма, полученная при оптимальных условиях проявления аналитического сигнала Gd(III) в диметилформамидфторидном электролите.

В данных условиях Gd(III) восстанавливается на электроде необратимо в соответствии со следующей общей схемой:



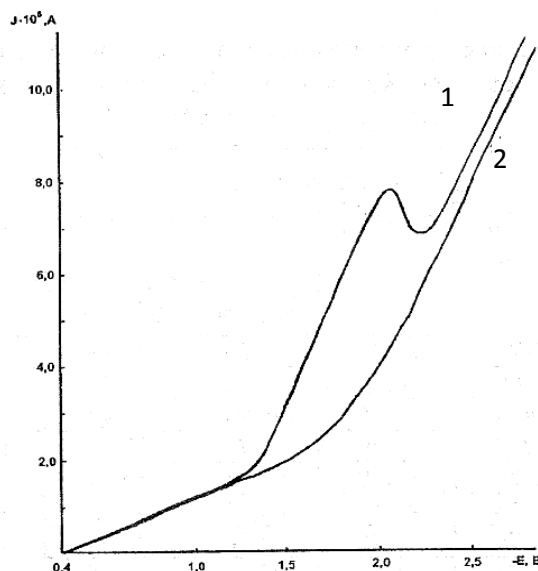


Рисунок 26 – Вольтамперограмма  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора Gd(III) на фоне 0,5 М раствора NaF в присутствии 0,1 М ДМФ; 2-фоновая кривая, pH=5,55,  $v=0,2$  В/с

Зависимость между содержанием Gd(III) в растворе и его максимальным током линейна в интервале концентраций Gd(III)  $1,0 \cdot 10^{-6} \div 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В таблице 26 представлены вольтамперометрические характеристики гадолиния(III) в диметилформамидсодержащих растворах фторида натрия.

На основании анализа зависимостей равновесных потенциалов и токов обмена гадолиния от концентраций фторида и ДМФ определен состав преобладающих в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексных частиц Gd(III), существующих в диметилформамидфторидных средах: в объеме раствора преобладают комплексные частицы состава  $[\text{Gd}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3\text{F}_4]^-$ , на электроде разряжаются  $[\text{Gd}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\text{F}_2]^+$  [174,175], и уравнение химической реакции, предшествующей собственно электродному процессу, можно записать в следующем виде:





Таблица 26

Вольтамперометрические характеристики Gd(III)  
в диметилформаamidсодержащих растворах фторида натрия  
( $C_{\text{Gd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{NaF}} = 0,5$  М, pH = 5,55,  
 $v = 0,2$  В/с, нас.к.э.)

$C_{\text{ДМФ}}$ моль/л	$v$ , В/с	$I_{n,k} \cdot 10^6, A$			$E_{n,k}$ , В	$I_{n,k} / I_{0,2}$	
		найденно	вычислено для:			найденно	вычислено для необ- ратимого процесса
			обрати- мого процесса	необра- тимо го процесса			
0,01	0,05	17,45	33,39	17,57	1,83	1,24	1,25
	0,10	23,78	45,48	23,93	1,84	1,26	1,26
	0,20	29,85	56,78	30,06	1,97	1,26	1,27
	0,50	47,05	91,79	47,34	2,00	1,23	1,23
0,05	0,05	17,70	33,57	17,82	2,12	1,26	1,26
	0,10	24,15	46,44	25,19	2,17	1,32	1,32
	0,20	30,58	55,94	30,73	2,21	1,32	1,32
	0,50	47,70	88,23	48,00	2,28	1,32	1,32
0,10	0,05	33,95	58,27	34,19	2,19	1,39	1,39
	0,10	44,40	79,65	44,96	2,27	1,34	1,35
	0,20	60,95	106,22	61,29	2,35	1,38	1,38
	0,50	86,10	159,17	86,58	2,44	1,30	1,30
0,50	0,05	26,23	49,04	26,43	2,31	1,27	1,28
	0,10	34,40	63,35	34,12	2,39	1,31	1,31
	0,20	41,90	78,97	42,17	2,41	1,28	1,28
	0,50	58,58	113,03	58,94	2,40	1,25	1,25
1,00	0,05	21,70	41,13	21,83	1,87	1,26	1,26
	0,10	26,20	49,27	26,36	1,90	1,28	1,28
	0,20	34,10	64,42	34,32	1,96	1,27	1,27
	0,50	49,88	96,55	50,23	2,06	1,24	1,25

Ионы Nd(III), Sm(III), Pr(III), Dy(III), Tb(III) и ряда других элементов не влияют на высоту пика электровосстановления гадолиния (III) в исследуемых условиях, что позволило предложить методику вольтамперометрическое определения гадолиния (III) в модельных растворах, содержащих смесь РЗЭ [176].

*Выполнение определения:* в химический стакан емкостью 50 см<sup>3</sup> помещают аликвоту анализируемого раствора объемом от 0,5 до 5,0 мл в зависимости от содержания гадолиния в исследуемой смеси, добавляют 12,5 мл 1,0 М раствора NaF, 0,2 мл ДМФА и устанавливают pH 5,5 с помощью 1,0 М раствора HF. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту 5,0 мл помещают в электрохимическую ячейку, деаэрируют в течение 10 мин аргоном и регистрируют вольтамперограмму в диапазоне потенциалов от -0,40 до -2,50 В. Содержание гадолиния устанавливают по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. В таблице 27 приведены результаты определения гадолиния в модельных растворах на основе диметилформамидфторидных фоновых электролитов.

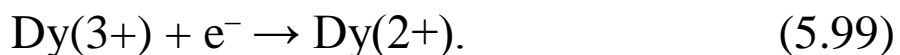
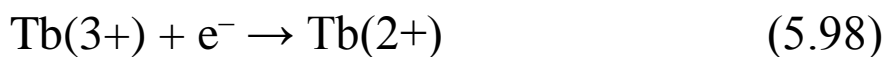
Таблица 27

Результаты вольтамперометрического определения гадолиния в модельных растворах на фоне смеси 0,5 М Na F+ 0,1 М ДМФ, pH – 5,4 (n = 5)

<i>№ раствора</i>	<i>Введено, мг/л</i>	<i>Найдено, мг/л</i>	<i>s<sub>r</sub></i>
1	0,157	0,160	0,025
2	0,472	0,455	0,016
3	0,786	0,757	0,030
4	1,101	1,109	0,008
5	15,725	14,515	0,077

Тербий(III) и диспрозий(III) в диметилформамидсодержащих фторидных электролитах ( $C_{NaF} = 0,5$  М, pH 6,0) восстанавливаются на РПЭ с образованием катодных максимумов тока при потенциалах -1,37 В и -1,58 В (нас.к.э.) соответ-

ственно [177]. Электровосстановление протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока в обоих случаях в соответствии с общей схемой:



Увеличение концентрации ДМФ при постоянной концентрации фторида, а также концентрации фторида при постоянной концентрации ДМФ вызывает изменение значений равновесных потенциалов и токов обмена тербия и диспрозия, что свидетельствует, как и в случае с гадолинием, о протекании процессов комплексообразования Tb(III) и Dy(III) с ДМФ и фторид-ионами, при этом в объеме раствора преобладают комплексы, имеющие значение  $p_1$  по ДМФ и фториду, равное 3, и значение  $p_2$ , равное 2. На основании данных значений можно записать следующие уравнения диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:



Линейный характер зависимости предельных токов Tb(III) и Dy(III) от их содержаний в растворе соблюдается в области концентраций  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 4,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из приведенных данных видно, что в оптимальных условиях проявления электроаналитических сигналов на фоне смешанных диметил-формаидфторидных растворов значе-

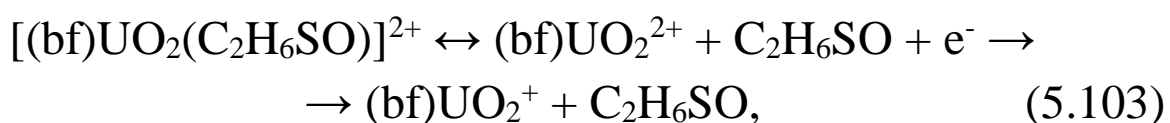
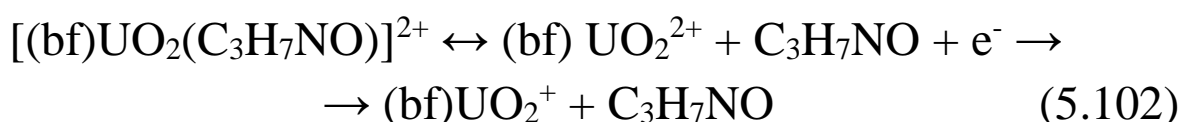
ние разности потенциалов электровосстановления для пары Tb(III) – Dy(III) составляет 210 мВ, а для пары Dy(III) – Gd(III) – 770 мВ. Данные значения с учетом достаточно широких концентрационных диапазонов линейных зависимостей  $I_n = f(C_{Me})$  позволяют говорить о возможности одновременно-го вольтамперометрического определения малых количеств гадолиния, тербия и диспрозия в диметилформамидсодержащих растворах фторида натрия.

#### 5.4.2. Уран, торий

Современная аналитическая химия обладает широким спектром способов анализа урансодержащих материалов, однако задача многократно усложняется при совместном присутствии урана и сопутствующих элементов. Разработка методов анализа, обеспечивающих селективное определение урана с низким пределом обнаружения, в связи с новыми промышленными технологиями и изменяющимися требованиями к качеству окружающей среды является актуальной задачей. Применение растворов МОРС в качестве фоновых сред для вольтамперометрического определения урана позволяет предложить новые эффективные решения в данном направлении [178, 179]. Ниже рассмотрены возможности применения ряда диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих буферных растворов в качестве фоновых электролитов для вольтамперометрического определения урана(VI), а также пиридинсодержащих сред.

В уксуснокислых растворах (0,1 М ацетатный буферный раствор, рН 4,7) уран(VI) восстанавливается на РПЭ в области потенциалов от -0,2 до -1,0 В, давая две волны: первая волна

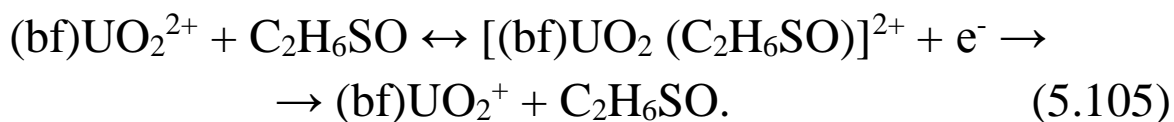
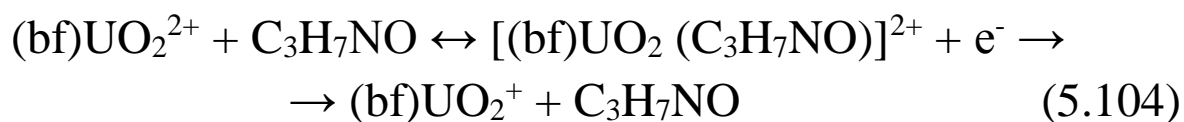
формируется при  $-0,2 \div -0,3$  В, вторая – при  $-0,5 \div -0,6$  В (ХСЭ). Введение ДМФ или ДМС в уксуснокислый раствор ведет к образованию на вольтамперограмме четкого пика тока урана(VI) в области потенциала второй волны, при этом предельные токи урана(VI) с ростом концентрации ДМФ (ДМС) от 0,5 до 10,0 М увеличиваются в 1,5-2 раза и наблюдается улучшение воспроизводимости вольтамперограммы [180]. Электровосстановление в данных условиях протекает необратимо при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока с участием 1 электрона, а его линейная зависимость от содержания U(VI) в растворе соблюдается в области концентраций  $5,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л U(VI). В диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих ацетатных растворах преобладают комплексные сольваты урана(VI) состава U(VI) : ДМФ = 1 : 1 ( $\beta = 9,77 \cdot 10^2$ ) и U(VI) : ДМС = 1 : 1 ( $\beta = 5,57 \cdot 10^2$ ), а на электроде разряжаются ионы уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ , что можно представить следующими уравнениями реакций:



где (bf) – буферное окружение.

Введение ДМФ или ДМС в янтарнокислые растворы урана(VI), содержащие тетраборат натрия, приводит к сдвигу потенциала электровосстановления U(VI) в область более отрицательных значений, при этом катодный процесс необратим и протекает с участием 1 электрона [181]. Предельный ток

U(VI) носит диффузионно-кинетический характер в обоих случаях, но с бóльшим кинетическим вкладом в случае диметилформамидных сред. В отличие от ацетатных диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих фоновых электролитов в янтарнокислых растворах тетрабората натрия в присутствии ДМФ и ДМС на электроде разряжаются комплексные сольваты состава U(VI) : ДМФ и U(VI) : ДМС = 1 : 1 в соответствии со следующим общими схемами электрохимических реакций:



Линейные зависимости предельного тока урана(VI) от его содержания в ДМФ- и ДМС-содержащих растворах янтарной кислоты в присутствии тетрабората натрия соблюдаются в области концентраций  $2,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л U(VI).

В буферных средах на основе аминокислотных хлористоводородных растворов в присутствии ДМФ и ДМС уран(VI) восстанавливается на электроде необратимо с участием 1 электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока U(VI) в случае диметилформамидсодержащих электролитов и имеет диффузионный характер в диметилсульфоксидных средах [181].

На рисунке 27 в качестве примера приведены циклические вольтамперограммы  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора U(VI) на фоне янтарнокислого и уксуснокислого буферных растворов в отсутствие и в присутствии ДМС.

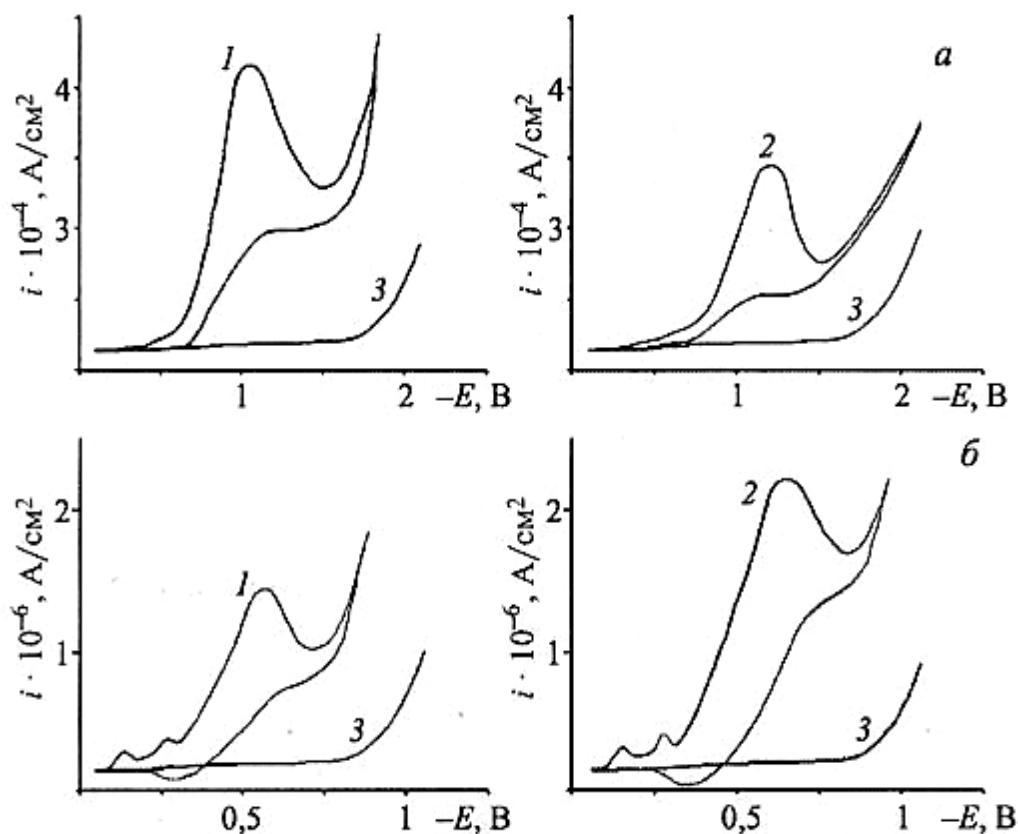
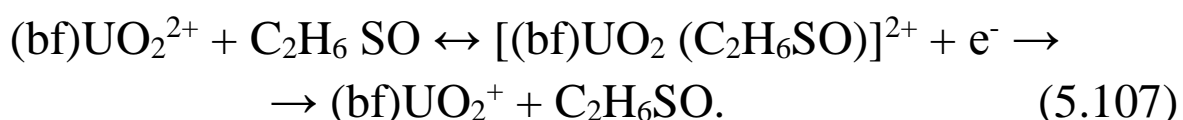
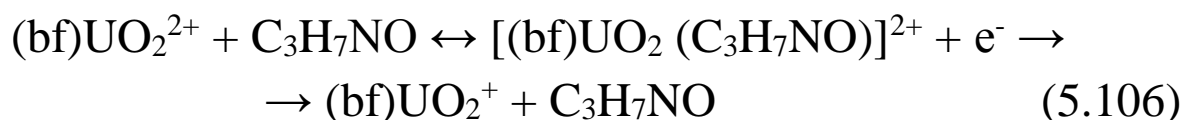


Рисунок 27 – Циклические вольтамперограммы  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора U(VI) на фоне янтарнокислого (а) и уксуснокислого (б) буферных растворов в отсутствие (1) ДМС и в присутствии (2) ДМС, 3 – фоновая кривая,  $v = 0,1$  В/с

Прямопропорциональные зависимости предельного тока урана(VI) от его концентрации в ДМФ- и ДМС-содержащих аминоксуснокислых хлористоводородных растворах наблюдаются в области  $2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л U(VI). На основе ана-

лиза зависимостей равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена урана(VI) от логарифма концентраций ДМФ и ДМС можно записать следующие уравнения электрохимических реакций восстановления U(VI) в указанных средах:



Анализ степени селективности электровосстановления и точности при определении урана(VI) в присутствии органического растворителя и без него позволяет сделать вывод о том, что органические растворители с высокой сольватирующей способностью в буферных фоновых средах разной химической природы обеспечивают более селективное и точное определения содержания урана [182]. В таблице 28 приведены показатели точности ( $m$ ) и селективности вольтамперометрического определения U(VI) в растворах на основе буферных систем, содержащих диметилформамид и диметилсульфоксид.

Ниже приведена методика вольтамперометрического определения урана в модельных растворах на основе буферных систем, содержащих диметилформамид и диметилсульфоксид [183].

*Выполнение определения.* В мерную колбу емкостью 25 см<sup>3</sup> вносят аликвоту анализируемого раствора от 0,1 до 5,0 мл в зависимости от содержания урана в исследуемом образце, добавляют 5,0 мл 0,5 М водного раствора буферной смеси



(уксуснокислой, янтарнокислой или аминоксуснокислой), 6,0 мл органического растворителя (ДМФ или ДМС), разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и деаэрируют азотом в течение 5 мин. Аликвоту 5,0 мл помещают в электрохимическую ячейку и регистрируют вольтамперограмму, измеряя максимальный ток в диапазоне потенциалов, приведенных в таблице 29. Содержание урана находят методом градуировочного графика по высоте его катодного пика. В таблице 30 в качестве примера приведены результаты определения урана в модельных растворах янтарной кислоты, тетрабората натрия и ДМС.

Таблица 28

Показатели точности ( $m$ ) и селективности  
вольтамперометрического определения U(VI) в растворах  
на основе буферных систем, содержащих диметилформамид  
и диметилсульфоксид

<i>Система</i>	<i>m</i>	<i>СЭ*</i>	<i>Допустимые соотношения концентраций U(VI) и СЭ</i>	
			<i>в отсутствии ОР**</i>	<i>в присутствии ОР</i>
Янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМФ	1,2	Ti, Zr, Nb	1 : 10	1 : 100
Янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМС	1,2	Fe, Co, Ni	1 : 5	1 : 100
Аминоксусная кислота-NaCl-HCl-ДМФ	1,7	Pr, Eu, Ho, Lu	1 : 0,5	1 : 2
Аминоксусная кислота-NaCl-HCl-ДМС	1,5	Mo, W	1 : 2	1 : 50
Уксусная кислота-ацетат натрия-ДМФ	1,2	Ho, Lu	1 : 5	1 : 100
Уксусная кислота-ацетат натрия-ДМС	1,2	Sm, Eu	1 : 5	1 : 100

\*СЭ – сопутствующие элементы, \*\*ОР – органический растворитель.

Таблица 29

Диапазоны измерения потенциалов урана  
при его определении на фоне буферных ДМФ- и ДМС-  
содержащих фоновых электролитах (РПЭ, ХСЭ,  $v=0,1$  В/с)

<i>Фоновый электролит</i>	<i>Диапазон измерения <math>E</math>, -В</i>	<i><math>-E_p</math>, В</i>
Уксусная кислота-ацетат натрия-ДМФ	0,2 ÷ 1,1	0,80
Уксусная кислота-ацетат натрия-ДМС	0,2 ÷ 1,1	0,75
Янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМФ	0,7 ÷ 1,5	1,30
Янтарная кислота-тетраборат натрия-ДМС	0,7 ÷ 1,5	1,20
Аминоуксусная кислота-NaCl-HCl-ДМФ	0,7 ÷ 1,5	1,10
Аминоуксусная кислота-NaCl-HCl-ДМС	0,7 ÷ 1,5	1,00

Таблица 30

Результаты определения урана в модельных растворах  
на фоне смеси янтарная кислота-тетраборат натрия-  
диметилсульфоксид (РПЭ, ХСЭ,  $v=0,1$  В/с)

<i><math>C_{U(VI)} \cdot 10^{-4}</math>, моль/л</i>			<i>Дисперсия <math>\sigma \cdot 10^{-3}</math></i>	<i>Среднеквад- ратическое отклонение, <math>s_r</math></i>	<i>Доверительный интервал (<math>P = 0,95</math>)</i>
<i>введено</i>	<i>найденно (<math>n=3</math>)</i>	<i>среднее арифме- тическое</i>			
1,00	0,98; 0,99; 0,92	0,96	1,43	0,038	0,094
2,00	1,94; 1,98; 1,97	1,96	0,43	0,021	0,052
4,00	3,95; 3,92; 3,81	3,89	1,43	0,074	0,083
8,00	7,65; 7,72; 7,66	7,68	1,43	0,038	0,094

Введение ДМФ в сернокислые растворы урана(VI) приводит к исчезновению его катодной волны, а в присутствии ДМС фиксируется слабовыраженный катодный максимум тока в области потенциалов от -0,08 до -0,12 В (нас.к.э.). Введение пиридина в сернокислые растворы U(VI) вызывает сдвиг

потенциала электровосстановления  $U(VI)$  в область более отрицательных значений при одновременном увеличении максимального тока и формировании четкого аналитического сигнала (рисунок 28).

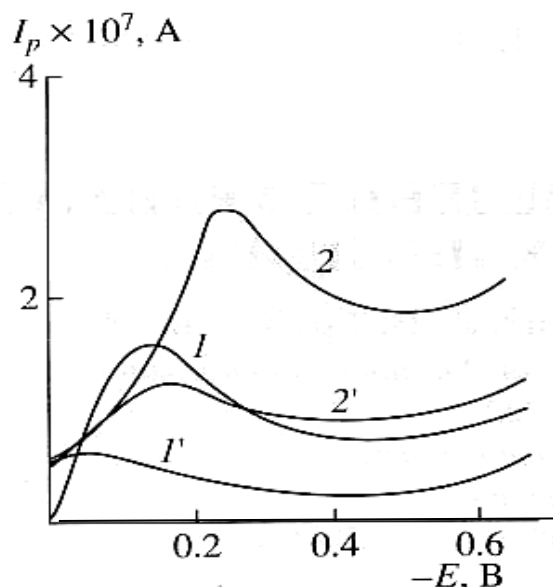


Рисунок 28 – Вольтамперограммы

$4,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора  $U(VI)$  на фоне  $0,1 M H_2SO_4$   
в отсутствии (1) и в присутствии (2)  $0,25 M$  пиридина;  
1' и 2' – вольтамперограммы  $0,1 M$  раствора  $H_2SO_4$   
в отсутствии и в присутствии пиридина ( $pH\ 1,0, v = 0,1\ B/c$ )

Потенциал восстановления урана(VI) при изменении содержания пиридина в растворе от  $0,1$  до  $2,0$  моль/л смещается на  $100-120$  мВ, предельный ток возрастает в  $1,5 - 2$  раза и имеет диффузионно-кинетический характер. Повышение концентрации сульфат-иона в фоновом электролите также ведет к сдвигу катодного потенциала урана(VI) в область более отрицательных значений без изменения природы предельного тока. Электровосстановление  $U(VI)$  в сернокислых пиридинсодержащих средах протекает необратимо с участием 1 электрона, в таблицах 31 и 32 приведены его вольтамперометри-

ческие характеристики в условиях повышения концентраций пиридина и сульфата [184].

Таблица 31

Вольтамперометрические характеристики урана(VI) в сернокислых растворах пиридина ( $C_{U(VI)} = 4,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{SO_4^{2-}} = 0,1$  моль/л, pH = 1,0  $v = 0,1$  В/с, нас.к.э.)

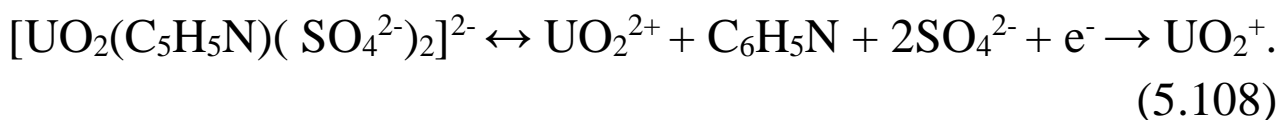
$C_{Py}$ , моль/л	Разность потенциалов анодного и катодного пиков, $\Delta E$ , В	Коэф- фици- ент пе- реноса, $\alpha$	Равновес- ный потенци- ал, $-E_{равн.}$ , В	Ток обме- на, $i_o \cdot 10^{-6}$ , А/см <sup>2</sup>	Стандарт- ная кон- станта скорости электрон- ного пере- носа, $k_s \cdot 10^8$ , см/с	Свободная энергия активации электрод- ного про- цесса, $\Delta G$ , кДж/моль
0,10	0,053	0,65	0,192	2,85	12,01	55,92
0,25	0,059	0,67	0,209	2,78	11,70	57,44
0,50	0,063	0,69	0,215	2,70	9,16	59,08
1,25	0,062	0,69	0,219	2,55	7,29	59,24
2,00	0,057	0,70	0,223	2,40	5,00	59,73

Таблица 32

Вольтамперометрические характеристики урана(VI) в пиридинсодержащих растворах серной кислоты ( $C_{U(VI)} = 4,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{Py} = 0,25$  моль/л, pH = 1,0  $v = 0,1$  В/с, нас.к.э.)

$C_{SO_4^{2-}}$ , моль/л	Разность потенциалов анодного и катодного пиков, $\Delta E$ , В	Коэф- фици- ент пе- реноса, $\alpha$	Равновес- ный потенци- ал, $-E_{равн.}$ , В	Ток обме- на, $i_o \cdot 10^{-6}$ , А/см <sup>2</sup>	Стандарт- ная кон- станта скорости электрон- ного пере- носа, $k_s \cdot 10^8$ , см/с	Свободная энергия активации электрод- ного про- цесса, $\Delta G$ , кДж/моль
0,10	0,059	0,65	0,209	2,78	11,70	57,44
0,20	0,063	0,63	0,230	2,65	9,10	58,12
0,50	0,064	0,60	0,267	2,56	7,63	58,73
0,70	0,060	0,60	0,282	2,17	6,12	59,20
1,00	0,058	0,54	0,286	1,48	5,02	59,53

Зависимости рассчитанных значений равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена урана(VI) от логарифмов концентраций пиридина и сульфата свидетельствуют о том, что в объеме раствора преобладают комплексные частицы состава  $U(VI) : C_5H_5N : SO_4^{2-} = 1 : 1 : 2$ , а на электроде разряжаются свободные ионы уранила в соответствии с уравнением электрохимической реакции:



Градуировочный график (рисунок 29) для определения урана(VI) в оптимальных по составу сернокислых пиридинсодержащих растворах линеен в интервале его содержаний от  $8,8 \cdot 10^{-5}$  до  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при этом ионы Fe(III), Mn(II), Co(II), Cr(III), Ti(IV), Zr(IV), Nb(V), W(VI) и ряда других элементов не влияют на высоту пика электровосстановления U(VI).

Ниже приведено описание определения концентрации урана(VI) в модельных растворах на фоне пиридинсульфатного электролита.

*Выполнение определения.* В химический стакан емкостью 50 см<sup>3</sup> вносят аликвоту анализируемого раствора объемом от 0,5 до 5,0 мл в зависимости от содержания урана в исследуемой смеси, добавляют 10,0 мл 0,5 М водного раствора пиридина и устанавливают рН = 1,0 с помощью 0,5 М раствора серной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 25,0 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту 5,0 мл помещают в электрохимическую ячейку и регистрируют ка-

тодную вольтамперограмму в диапазоне потенциалов  $-0,05 \div -0,60$  В (нас.к.э). Содержание урана(VI) находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях.

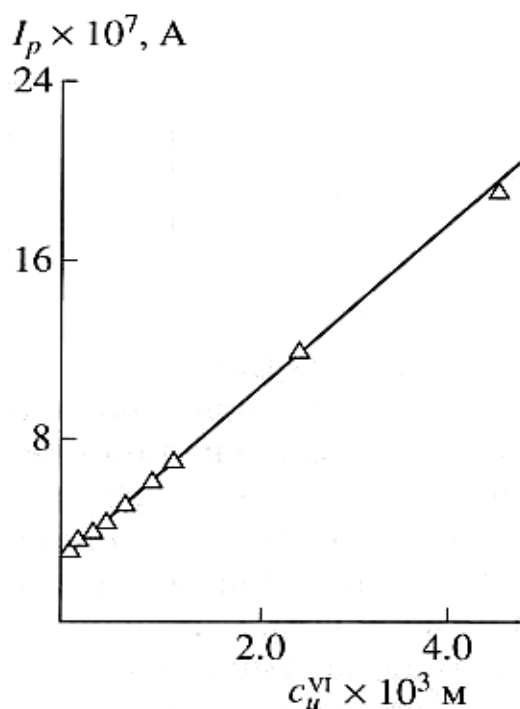
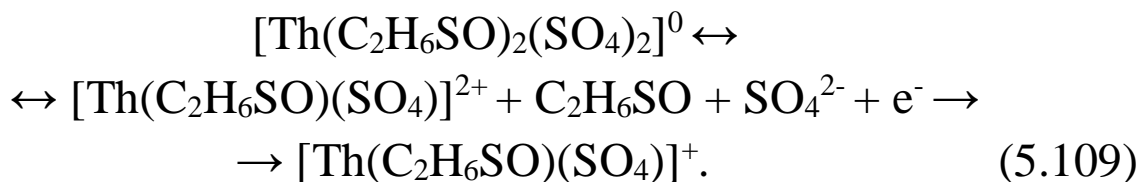


Рисунок 29 – Зависимость величины тока катодного пика урана (VI) от его концентрации в сернокислом растворе пиридина ( $\text{pH} = 1,00$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ М}$ ,  $\text{C}_{\text{Py}} = 0,25 \text{ М}$ ,  $v = 0,5 \text{ В/с}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{С}$ )

Электровосстановление тория(IV) в водных средах происходит при потенциалах более отрицательных, чем потенциал выделения водорода, в связи с чем изучение вольтамперометрического поведения тория(IV) в водных растворах не имеет практического значения. В ацетонитриле [4] при электровосстановлении тория(IV) на РКЭ наблюдается одна волна, высота которой прямо пропорциональна его содержанию в растворе, однако электродная реакция заключается в восстановлении ионов водорода, которые образуются в результате

сольволиза, а не при восстановлении Th(IV). В диметилсульфоксиде была получена одна необратимая диффузионная волна, высота которой пропорциональна концентрации тория(IV) в области его содержаний 1-5 ммоль/л. Показано, что в данном случае волна соответствует электровосстановлению тория(IV).

Применение концентрированных минерально-органических фоновых электролитов с высокой сольватирующей способностью в качестве фоновых сред для вольтамперометрического определения Th(IV) в литературе не обсуждалось. В результате проведенных исследований установлено, что введение ДМС в 0,2 М раствор хлорида лития (рН 3,5) в присутствии 0,5 М сульфата натрия обеспечивает формирование электроаналитического сигнала тория(IV) при содержании ДМС не менее 6 М в области потенциалов от -1,4 до -1,5 В (дон. Нг). Увеличение концентрации ДМС в растворе вызывает смещение потенциала восстановления тория(IV) в область менее отрицательных значений. Электродный процесс протекает квазиобратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. С учетом зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена тория от логарифмов концентраций ДМС и сульфата уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях, можно записать в следующем виде:



Прямо пропорциональная зависимость между значением предельного катодного тока тория(IV) и его содержанием в сульфатно-диметилсульфоксидном растворе хлорида лития соблюдается в пределах концентраций Th(IV) от  $8,0 \cdot 10^{-4}$  до  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при этом на вольтамперометрическое поведение тория(IV) не оказывает влияние уран(VI), что создает условия для возможности прямого определения тория в присутствии больших избытков урана(VI).

Применение в вольтамперометрии урана(VI) и тория(IV) в качестве рабочих электродов модифицированных угольных пастовых электродов, позволяющих вводить модификатор (в данном случае органический растворитель с высокой сольватирующей способностью) непосредственно в их матрицу, дает возможность одновременного определения малых количеств урана и тория в природных и технических материалах с предварительным сорбционным концентрированием [185].

## **6. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЛГИМ** **В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНО-** **ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

(по материалам Уральской академической школы  
электроаналитиков)

Исследования в области вольтамперометрии металлов в минерально-органических растворителях с высокой сольватирующей способностью во многом были predeterminedены результатами, полученными электроаналитиками УФАН – УНЦ АН СССР в 50-80 годы 20 века. В этот период решались задачи по разработке и созданию эффективных методов аналитического контроля состава рудного сырья, материалов оборон-



ной, металлургической и машиностроительной отраслей, бурно развивавшихся на Урале. Требовались новые аналитические разработки, которые позволяли бы с требуемой чувствительностью и точностью характеризовать химический состав минералов, металлов, сплавов, промышленных изделий различного назначения, при этом острая потребность возникла в создании и реализации методик, исключающих трудоемкие и длительные процедуры по отделению мешающих компонентов матрицы и разделению определяемых элементов, т.е. обладающих высокой селективностью определения. Эти вопросы были поставлены на повестку дня перед специалистами в области электрохимического анализа веществ и материалов под руководством доктора химических наук, профессора Д.И. Курбатова в Институте химии Уральского филиала АН СССР.

Приоритетное внимание уделялось исследованию электрохимического поведения таких базовых металлических компонентов как титан, ниобий, молибден, вольфрам, уран и др. в концентрированных растворах минеральных кислот, которые способствовали предотвращению гидролиза ионов данных элементов, являющихся представителями ЛГИМ.

### ***6.1. Электрохимическое поведение титана(IV) в растворах фосфорной и серной кислот***

Полярографические свойства титана(IV) в концентрированной фосфорной кислоте (пл. 1,75) впервые были изучены Д.И. Курбатовым [186]; установлено, что титан(IV) обратимо восстанавливается на РКЭ при  $-0,16$  В (нас.к.э.) с участием одного электрона, при этом предельный катодный ток  $Ti(IV)$  прямо пропорционален его содержанию в растворе в области

концентраций от 0,5 до 45,5 ммоль/л. В работе [187] было показано, что в зависимости от скорости изменения потенциала электрода и значений концентраций фосфорной кислоты характер электродного процесса меняется: он становится необратимым при высоких скоростях сканирования потенциала (0,5 – 4,0 В/с) и уменьшении концентрации кислоты (до 10 – 12 М), в [188] изучено влияние температуры на электродную реакцию восстановления титана(IV) в растворах ортофосфорной кислоты. Изучение полярографического поведения титана(IV) и железа(III) в растворах пиррофосфорной кислоты показало, что Ti(IV) и Fe(III) в данных условиях дают хорошо выраженные катодные волны, соответствующие одноэлектронному обратимому восстановлению деполаризаторов, высота которых линейно зависит от их концентрации в растворе. Разность потенциалов полуволн титана(IV) и железа(III) составляет величину порядка 400 мВ, что позволяет проводить их одновременное определение без разделения в присутствии больших количеств ниобия(V), который восстанавливается на РКЭ при более отрицательных потенциалах (около -0,8 В, дон.Нг). Разработан полярографический метод определения примеси железа и титана в металлическом ниобии и его пятиокиси [189], в [190] предложен полярографический метод одновременного определения титана, железа и ниобия в тантале и его окиси, а также в сплавах на основе РЗЭ и алюминия [191]. Исследования, выполненные в соавторстве с Г.А. Никитиной [192], показали, что титан(IV) на фоне смеси 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует одну четкую волну восстановления при потенциале пика -0,56 В (дон.Нг), высота которого прямо пропорциональна концентрации титана(IV) в пределах  $5 \cdot 10^{-6}$  –  $2,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л Ti(IV), а на его определение не

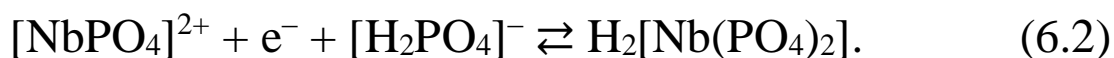
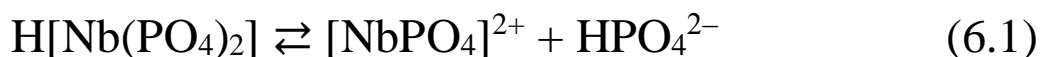
оказывают влияние цирконий(IV) и хром(III), что позволило предложить метод полярографического определения титана(IV) в технических образцах смеси сернокислых солей титана, циркония и хрома.

Авторами [193] изучен состав комплексов титана(IV), образующихся в растворах ортофосфорной кислоты и ее смесях с этиловым спиртом, показано, что в 1-8 М растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  преобладают комплексы состава  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6]^{2-}$ , а на электроде разряжаются частицы  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^{2+}$ . Рассчитанной константе устойчивости преобладающего в растворе комплекса соответствует  $pK_y = 18,29$ . Введение в раствор ортофосфорной кислоты этилового спирта изменяет характер электродного процесса: так, увеличение содержания спирта от 10 до 40 об.% приводит к сдвигу потенциала катодного пика тока титана(IV) в область более отрицательных значений (до -0,42 В при содержании EtOH 40 об.%), а вклад необратимости в процесс электровосстановления возрастает. Состав фосфатных комплексов титана(IV), образующихся в этанольных средах, отличается от такового для комплексов в ортофосфорной кислоте: в объеме раствора преобладают комплексы состава  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]^+$ , а на электроде разряжаются частицы состава  $[\text{TiH}_2\text{PO}_4]^{3+}$ . Фосфатные комплексы титана(IV), образующиеся в данных условиях, менее устойчивы – рассчитанной константе устойчивости преобладающего в растворе комплекса соответствует  $pK_y = 10,37$ . Фон, состоящий из 5 об.%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 95 об.% EtOH, рекомендован для определения содержания титана в объектах, при проведении анализа которых присутствие воды нежелательно (например, органические производные ортотитановой кислоты [194]).

**6.2. Вольтамперометрия ниобия(V)  
в растворах орто-, пирофосфорной кислоты  
и хлористоводородносернокислых минерально-  
органических электролитах**

Электрохимическое поведение ниобия(V) в зависимости от концентрации фосфорной кислоты различно: при восстановлении ниобия(V) в 10 – 20 М ортофосфорной кислоте наблюдаются одноступенчатые хорошо выраженные волны, а в растворах, содержащих менее 10 М ортофосфорной кислоты, восстановление ниобия(V) протекает в две стадии [195, 196]. Появление второй ступени восстановления при разбавлении раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  объясняется изменением состава фосфорнокислых соединений ниобия(V): в концентрированных (10 М и более) растворах Nb(V) находится преимущественно в виде соединения  $\text{H}[\text{Nb}(\text{PO}_4)_2]$ , которое при разбавлении кислоты превращается, вследствие гидролиза, в оксосоединение

состава  $\text{H}_3[\text{NbO}(\text{PO}_4)_2]$ . Данное превращение протекает медленно и при концентрации ортофосфорной кислоты 12 – 20 М преобладает соединение  $\text{H}[\text{Nb}(\text{PO}_4)_2]$ , электрохимически активной формой которого является частица состава  $[\text{NbPO}_4]^{2+}$ . В целом, электрохимическое превращение можно представить следующими уравнениями реакций:



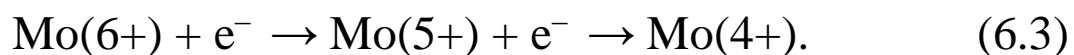
Восстановление ниобия(V) в разбавленной (10 М и менее) ортофосфорной кислоте протекает до Nb(IV) и Nb(III) как и в растворах серной кислоты, где ниобий находится в виде оксосоединений: наличие в молекулах ниобилфосфата и ниобилсульфата иона кислорода препятствует образованию устойчивых соединений Nb(IV). Двухступенчатое восстановление ниобия(V), наблюдаемое в хлористоводороднокислых растворах, также может быть объяснено присутствием иона кислорода в молекуле  $\text{H}[\text{NbOCl}_4]$ . Сравнение констант скоростей электровосстановления ниобия(V) в орто- и пирофосфорнокислых растворах показало, что их значения плавно увеличиваются с ростом потенциала электрода; вблизи предельного тока они практически одинаковы, хотя в начале процесса константа скорости для пирофосфорнокислого раствора несколько ниже, чем для ортофосфорнокислого раствора. Величины угловых коэффициентов наклона прямых в координатах  $\lg(i/i_d - i) - E$  в данных средах близки между собой и указывают на протекание необратимого процесса восстановления ниобия(V), характер которого не меняется в температурном интервале от 25 до 85 °С [197]. Величина диффузионного тока ниобия(V) пропорциональна его концентрации в растворе до 50 ммоль/л.

В [198] изучено полярографическое поведение ниобия(V) в присутствии титана и железа на фоне пирофосфорной кислоты, показано, что предельные токи ниобия(V) и титана(IV) при совместном присутствии этих элементов пропорциональны их концентрации в растворе в широком диапазоне содержаний, а потенциалы полуволн равны -0,521 и -0,145 В соответственно (нас.к.э.). Присутствие железа(III) в количестве от 2,33 до 25,6 ммол/л и титана(IV) от 4,99 до 22,2 ммол/л при

изменении содержания ниобия(V) от 4,91 до 22,03 ммол/л не оказывает влияния на величину  $I_d/C$  совместно присутствующих в растворе железа(III), титана(IV) и ниобия(V). Воспроизводимость волны ниобия(V) в присутствии титана(IV) наблюдается при концентрации пирофосфорной кислоты от 10 М и выше. При концентрации пирофосфорной кислоты меньше 10 М предельный ток ниобия(V) сливается с волной водорода и воспроизведение его волны становится невозможным. Волна кислорода в пирофосфорной кислоте не наблюдается. Предельные токи ниобия(V), титана(IV) и железа(III) на фоне пирофосфорной кислоты линейно зависят от их содержания в растворе в широких интервалах концентраций при значительной разности потенциалов полуволн, что дает возможность определять ниобий, титан и железо при их совместном присутствии. Фосфорные кислоты предложены также для определения ниобия в сталях и феррониобии [199], в лопаритовом концентрате [200]. Для полярографического определения ниобия в сталях и сплавах рекомендован смешанный минерально-органический электролит, содержащий этиленгликоль или глицерин, при объемном соотношении компонентов  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{ЭГ(Гл)} = (0,8 \div 4) : (3 \div 7,2) : (1 \div 4)$  [201]; установлен состав электрохимически активного комплекса ниобия(V), образующегося в данных условиях и ответственного за формирование селективного электроаналитического сигнала [202]; показано, что ниобий(V) в смешанном электролите восстанавливается на РКЭ обратимо с участием одного электрона в области потенциалов от -0,38 до -0,43 В (нас.к.э.).

### ***6.3. Вольтамперометрическое поведение молибдена(VI) и вольфрама(VI) в концентрированных растворах минеральных кислот***

Электрохимическое восстановление молибдена(VI) в растворах фосфорных кислот имеет ряд особенностей. В концентрированных растворах ортофосфорной кислоты (10-18 М) наблюдаются две волны Mo(VI), причем первая волна ниже второй и осложнена максимумом в области предельного тока. Разбавление кислоты (менее 6 М) приводит к исчезновению максимума, как и в случае пирофосфорной кислоты. Общую схему необратимой электродной реакции можно записать в следующем виде:



Изучение состава образующихся фосфорнокислых соединений молибдена(VI) показало, что в концентрированных растворах ортофосфорной кислоты Mo(VI) существует в виде соединения  $\text{H}_2[\text{MoO}(\text{PO}_4)_2]$ , а в разбавленных – в виде соединения  $\text{H}_4[\text{MoO}_2(\text{PO}_4)_2]$ , при этом вторая волна молибдена(VI) во всех изученных растворах хорошо выражена. Кинетические параметры электровосстановления и коэффициенты диффузии молибдена(V) в орто- и пирофосфорнокислых растворах приведены в таблице 33 [203]. Из таблицы видно, что коэффициенты диффузии Mo(V) в ортофосфорнокислых растворах несколько ниже, чем в пирофосфорнокислых средах, а величина стандартной константы скорости электронного переноса ( $k_{sh}$ ) значительно меньше в пирофосфорнокислых растворах. Потенциалы полуволн и коэффициенты переноса

при разбавлении кислоты подвержены большому изменению в растворах пирофосфорной кислоты.

Таблица 33

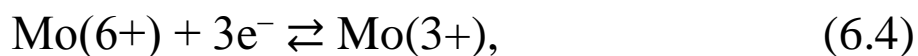
Кинетические параметры электровосстановления  
и коэффициенты диффузии молибдена(V) в орто- и  
пирофосфорнокислых растворах (анод-нас.к.э.)

$C_{\text{кислоты}},$ моль/л	$-E_{1/2}, V$	$\alpha$	$k_{sh}, \text{см/с}^{-1}$	$D, \text{см}^2/\text{с}^{-1}$
Ортофосфорнокислые растворы				
17,0	0,370	0,69	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
15,0	0,367	0,69	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
11,0	0,365	0,69	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$
10,0	0,363	0,69	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
6,0	0,344	0,69	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
5,0	0,343	0,69	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
4,0	0,342	0,69	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
2,0	0,341	0,69	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
Пирофосфорнокислые растворы				
9,0	0,401	0,58	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
8,0	0,353	0,58	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
6,5	0,331	0,61	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
5,0	0,325	0,62	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
3,0	0,288	0,62	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
2,0	0,266	0,63	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
1,0	0,243	0,64	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$

Вычисленные значения энергии активации электродного процесса в орто- и пирофосфорнокислых растворах равны соответственно 10,2 и 20,7 ккал/моль, что указывает на меньшую обратимость электровосстановления Mo(V) в пирофосфорнокислых растворах. Введение в ортофосфорнокислые растворы молибдена(VI) этилового спирта до 90 об.% приводит к формированию одной обратимой катодной волны в об-

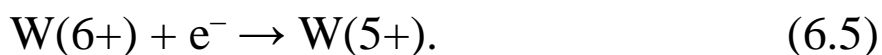


ласти потенциалов от -0,69 до -0,72 В (нас.к.э.), соответствующей электродной реакции:



при этом максимальный ток молибдена(VI) увеличивается в 4 раза. Показано, что в данных условиях в объеме раствора образуются частицы состава  $[\text{MoO}_2(\text{PO}_4)_2]^{4-}$  [193].

Вольфрам(VI) в 4-20 М растворах ортофосфорной кислоты восстанавливается на РКЭ с образованием хорошо выраженного пика тока в области потенциалов от -0,24 до -0,42 В (нас.к.э.) [204]. Изменение концентрации ортофосфорной кислоты оказывает влияние на характер электровосстановления вольфрама(VI): в 12,0-20,0 М ортофосфорной кислоте процесс восстановления W(VI) на РКЭ близок к диффузионно-контролируемому процессу; с разбавлением кислоты он становится кинетически затрудненным, при этом в концентрированных растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при малых и средних скоростях изменения потенциала электродный процесс обратим, а при больших скоростях – необратим. В 10,0-16,0 М ортофосфорной кислоте при малых скоростях изменения потенциала электровосстановление вольфрама(VI) протекает обратимо, при средних и больших – электродный процесс близок к необратимому. В 6,0-8,0 М растворах ортофосфорной кислоты вольфрам(VI) восстанавливается на РКЭ необратимо при всех скоростях сканирования потенциала в соответствии с общей схемой:



В 2,0-4,0 М растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  наблюдается несколько плохо выраженных волн. В таблице 34 в качестве примера приведены электрохимические характеристики восстановления вольфрама(VI) в 6,0 М растворе ортофосфорной кислоты.

Таблица 34

Электрохимические характеристики восстановления вольфрама(VI) в 6,0 М растворе ортофосфорной кислоты

$\nu$ , В/с	$D$ , $\text{см}^2/\text{с}^{-1}$	$\alpha$	$k_{sh}$ , $\text{см}/\text{с}^{-1}$	$\Delta G$ , ккал/моль
0,125	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,72	$1,2 \cdot 10^{-5}$	13,88
0,25			$9,3 \cdot 10^{-6}$	14,03
0,50			$7,6 \cdot 10^{-6}$	14,15
1,0			$6,2 \cdot 10^{-6}$	14,28
2,0			$2,8 \cdot 10^{-6}$	14,85

9-10 М растворы ортофосфорной кислоты предложены для определения вольфрама в присутствии ниобия и тантала методом переменного тока полярографии [205], при этом 100-кратные избытки Nb и Ta не оказывают влияния на результаты определения W. Выполнение определения сводится к следующему: навеску анализируемого образца (металлический ниобий, тантал или их оксиды) растворяют в 40%-ной фтористоводородной кислоте с добавлением концентрированной азотной кислоты в платиновой чашке при нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, добавляют 25 мл 18 М ортофосфорной кислоты и нагревают до полного удаления паров летучих кислот и воды. Охлажденный раствор разбавляют дистиллированной водой, количественно переносят в мерную колбу емк.  $50 \text{ см}^3$ , доводят до метки водой, тщательно перемешивают и снимают переменноточковую поляро-

грамму в пределах от -0,6 до -1,0 В (дон.Нг), фиксируя максимум катодного тока вольфрама(VI) при -0,75 В.

Характер электровосстановления вольфрама(VI) в растворах пирофосфорной кислоты также зависит от изменения ее концентрации. В 6-10 М пирофосфорной кислоте W(VI) восстанавливается на РКЭ с участием одного электрона, образуя четкий катодный пик тока в области потенциалов от -0,2 до -0,6 В (нас.к.э.), при диффузионном контроле предельного тока. С разбавлением кислоты, как и в случае  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , процесс становится кинетически затрудненным. В 7,0-10,0 М пирофосфоной кислоте при малых и средних скоростях изменения потенциала электродный процесс обратим. В 4,0-6,0 М растворах при малых скоростях процесс также обратим, а при средних и больших скоростях близок к необратимому. В отличие от ортофосфорнокислых растворов вольфрам(VI) в 2,0-3,0 М растворах пирофосфорной кислоты образует один четко выраженный пик тока, а электродный процесс квазиобратим. В таблице 35 приведены электрохимические характеристики восстановления вольфрама(VI) в 2,0 М растворах пирофосфорной кислоты.

Таблица 35

Электрохимические характеристики восстановления вольфрама(VI) в 2,0 М растворах пирофосфорной кислоты

$\nu$ , В/с	$D$ , $\text{см}^2/\text{с}^{-1}$	$\alpha$	$k_{sh}$ , $\text{см}/\text{с}^{-1}$	$\Delta G$ , ккал/моль
0,125	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,44	$1,10 \cdot 10^{-4}$	12,59
0,25			$7,30 \cdot 10^{-5}$	12,61
0,50			$6,25 \cdot 10^{-5}$	12,87

В [208] изучено полярографическое поведение вольфрама(VI) на фоне смесей серной и фосфорных кислот. Показано, что увеличение содержания серной кислоты в ее смесях с орто- и пиррофосфорной кислотами приводит к смещению потенциала катодного пика W(VI) в область менее отрицательных значений (от -0,20 до -0,02 В в зависимости от концентрационных соотношений кислот) и увеличению тока пика. Процесс электровосстановления протекает обратимо с участием одного электрона в области малых и средних скоростей сканирования потенциала при диффузионном контроле предельного тока, а его величина линейно зависит от содержания вольфрама(VI) в растворе в широком интервале его концентраций. Предложена методика определения вольфрама в ферровольфраме с применением концентрированных сульфатно-фосфорнокислых фоновых электролитов, заключающаяся в следующем: навеску ферровольфрама (0,25-0,5 г) растворяют во фтористоводородной кислоте с добавлением азотной кислоты при нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, добавляют 10-15 мл концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и нагревают до полного удаления  $\text{HF}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 50  $\text{см}^3$  и доводят до метки водой (концентрация ортофосфорной кислоты должна быть около 12 М). Аликвотную часть раствора (5 мл) помещают в мерную колбу емк. 25  $\text{см}^3$ , добавляют 1,25 мл 12 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и доводят до метки 12 М серной кислотой. Вольтамперограмму вольфрама(VI) регистрируют при изменении потенциала в области от +0,2 до -0,5 В (дон.Нг).

Пиррофосфорную кислоту можно применять для определения вольфрама в присутствии ниобия, титана и железа, а варьирование концентрации  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  дает возможность одно-

временного определения данных элементов без их разделения [209]. На фоне 18 М  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  определяют содержание железа и ниобия, титан и вольфрам в этом случае дают суммарную волну, предшествующую восстановлению ниобия(V). Для определения вольфрама и титана раствор разбавляют водой в расчете, чтобы концентрация пирофосфорной кислоты была 10 М, в этих условиях титан(IV) и вольфрам(VI) дают отдельные волны. На этом фоне можно также определять железо, т.к. оно восстанавливается до начала восстановления титана и вольфрама.

Фосфорные кислоты могут быть использованы в качестве фоновых электролитов для определения вольфрама, молибдена, ниобия и титана в присутствии 300-кратных количеств урана [210]. При определении вольфрама или молибдена навеску анализируемого образца растворяют в концентрированной фтористоводородной кислоте с добавлением окислителя ( $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Полученный раствор упаривают, добавляют 5-7 мл концентрированной ортофосфорной кислоты и нагревают для удаления  $\text{HF}$ , окислов азота и воды. Горячий раствор количественно переносят в мерную колбу и доводят до метки той же  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (содержание деполяризатора в колбе должно соответствовать концентрации  $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л). 10 мл такого раствора разбавляют равным количеством воды и полярографируют. При определении титана и ниобия растворение образца проводят по той же схеме. К 16 мл такого раствора добавляют 4 мл воды, нагревают до 50 °С и полярографируют. В таблице 36 приведены результаты осциллополярографического определения вольфрама, молибдена, ниобия и титана в присутствии урана.

Результаты осциллополярного графического определения  
 вольфрама, молибдена, ниобия и титана  
 в присутствии урана ( $v = 0,25$  В/с,  $t = 20$  °С  
 при определении вольфрама и молибдена и 50 °С  
 при определении ниобия и титана, дон. Нг)

$C_{H_3PO_4},$ $M$	Определяемый элемент	$-E_n,$ $V$	$C_{me} : C_u, \%$		$n$	$s_r$
			введено	найденно ( $\bar{x}$ )		
10	W	0,72	0,10	0,11	7	0,0020
10	Mo	0,78	0,10	0,11	7	0,0018
16	Nb	0,85	0,25	0,24	8	0,0018
16	Ti	0,51	0,10	0,10	5	0,0015

Ортофосфорнокислые электролиты в смеси с концентрированной HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> предложены для определения вольфрама, молибдена и титана при совместном присутствии [211,212]. Разработан экспресс-метод вольтамперометрического определения вольфрама, молибдена и титана в сплаве Al-Mo-W-Ti.

*Выполнение определения:* навеску сплава (0,2-0,5 г) растворяют в 40%-ном растворе фтористоводородной кислоты с добавлением азотной кислоты при нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, добавляют 25-30 мл ортофосфорной кислоты (пл. 1,86 г/см<sup>3</sup>) и нагревают до удаления паров летучих кислот и воды. Теплый раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup> и создают среду 10 М по H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Для определения вольфрама аликвотную часть 5 мл полученного раствора переносят в мерную колбу емк. 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки концентрированной хлористоводородной кислотой. Полученный раствор полярографируют, регистри-

руя пик восстановления W(VI) при -0,55 В (нас.к.э.). Для определения молибдена аликвотную часть 5 мл полученного раствора переносят в мерную колбу емк. 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки 5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученный раствор полярографируют, регистрируя пик восстановления Мо(VI) при -0,15 В (нас.к.э.). Для определения титана полярографируют исходный раствор, регистрируя пик восстановления Ti(IV) при -0,40 В (дон.Нг). Содержание элементов рассчитывают по калибровочному графику, используя в качестве фона смесь всех компонентов. В таблице 37 приведены результаты полярографического определения вольфрама, молибдена и титана в сплаве Al-Mo-W-Ti и искусственных смесях.

Таблица 37

Результаты полярографического определения вольфрама,  
молибдена и титана в сплаве Al-Mo-W-Ti  
и искусственных смесях

<i>Образец</i>	<i>Введено, %</i>			<i>Найдено, %</i>			<i>n</i>	<i>s<sub>r</sub></i>		
	<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>Ti</i>	<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>Ti</i>		<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>Ti</i>
Сплав	18,5	32,8	9,1	18,6	32,6	9,35	13	0,007	0,011	0,025
Смесь 1	15,0	35,0	-	15,4	35,1	-	9	0,013	0,013	-
Смесь 2	20,0	30,0	4,5	19,8	29,9	4,3	9	0,008	0,008	0,028
Смесь 3	25,0	25,0	3,0	24,9	25,1	3,1	9	0,015	0,015	0,029
Смесь 4	5,0	30,0	10,0	5,01	29,8	-	9	0,029	0,012	-
Смесь 5	3,0	30,0	10,0	2,99	30,1	-	9	0,022	0,012	-
Смесь 6	20,0	5,0	10,0	19,8	5,10	-	9	0,011	0,026	-
Смесь 7	20,0	3,0	10,0	20,1	2,96	-	9	0,013	0,029	-

#### **6.4. Электрохимическое поведение урана(VI) в концентрированных растворах фосфорных кислот**

Электрохимическое поведение урана(VI) в ортофосфорнокислых средах имеет ряд особенностей. В растворе при соотношении  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 9:1$  (по объему) наблюдается три максимума катодного тока урана(VI), причем первый (в области потенциалов от -0,10 до -0,15 В (дон. Hg) и третий (в области потенциалов от -0,4 до -0,5 В) максимумы плохо выражены, а второй (при потенциале -0,24 В) выражен четко [213]. В растворах при соотношениях  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6$  (по объему) U(VI) восстанавливается на РКЭ с образованием одного четко выраженного пика тока при -0,48 В. В растворах при соотношении  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 9:1$  и 8:2 при средних скоростях изменения потенциала электровосстановление протекает обратимо, а при других соотношениях кислоты и воды электродный процесс необратим и в нем принимает участие один электрон в соответствии с общей схемой [214]:



Установлено, что при разбавлении ортофосфорной кислоты потенциал восстановления урана(VI) сдвигается в область более отрицательных значений и варьирование концентрации кислоты позволяет создавать условия для исключения влияния сопутствующих элементов при определении урана. Так, например, в растворе при соотношении 8:2 создаются условия определения урана в присутствии 10-кратных количеств титана, при этом прямо пропорциональная зависимость предельного тока U(VI) от его содержания в растворе соблюдает-



ся в области концентраций  $4 \cdot 10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. В данном растворе определены кинетические параметры электровосстановления урана(VI) на РКЭ (таблица 38).

Таблица 38

Электрохимические характеристики восстановления урана(VI) в растворе ортофосфорной кислоты при соотношении  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 8:2$

$\nu, \text{В/с}$	$D, \text{см}^2/\text{с}^{-1}$	$\alpha$	$k_{sh}, \text{см/с}^{-1}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$
0,125	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,48	$9,80 \cdot 10^{-2}$	8,70
0,250	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,48	$9,40 \cdot 10^{-2}$	8,79
0,500	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,48	$6,67 \cdot 10^{-2}$	9,00
1,000	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,48	$4,82 \cdot 10^{-2}$	9,19
2,000	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,48	$5,41 \cdot 10^{-2}$	9,20

В растворах пиродифосфорной кислоты уран(VI) восстанавливается на РКЭ с образованием одного хорошо выраженного пика тока в области потенциалов от -0,3 до -0,5 В (дон.Нг) в зависимости от концентрации  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [215]. Найденные значения коэффициентов Семерано (0,50-0,44) в растворах от 1,0 до 9,0 М  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  указывают на протекание процесса, контролируемого диффузией, при этом в 3,0-9,0 М растворах электродный процесс близок к необратимому и описывается общей схемой:



а в 1,0-2,0 М растворах при малых скоростях сканирования потенциала процесс приближается к обратимому и протекает в соответствии с уравнением:



Во всех исследованных растворах значение потенциала катодного пика тока урана(VI) с увеличением скорости сканирования сдвигается в область более отрицательных значений. Для 9,0 М раствора пиродифосфорной кислоты, представляющего практический интерес при определении урана(VI) в присутствии других легкогидролизующихся ионов металлов (титана(IV), ниобия(V) и др.), рассчитаны стандартные константы скорости электронного переноса и энергии активации электродного процесса (6.7), представленные в таблице 39.

Таблица 39

Электрохимические характеристики восстановления урана(VI) в 9,0 М растворе пиродифосфорной кислоты

$\nu, \text{В/с}$	$-E_n, \text{В}$	$\alpha$	$k_{sh}, \text{см/с}^{-1}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$
0,125	0,240	0,42	$1,2 \cdot 10^{-2}$	11,69
0,250	0,248	0,40	$1,2 \cdot 10^{-2}$	11,70
0,500	0,249	0,37	$1,1 \cdot 10^{-2}$	11,71

Показано, что при повышении температуры от 25 до 80 °С в концентрированных растворах  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  предельный ток урана(VI) увеличивается в 3 раза, а в разбавленных – в 1,5 раза [216]. Цирконий(IV), гафний(IV), торий(IV), кремний(IV), тантал(V), индий(III), бор(III), алюминий(III), кобальт(II), никель(II), цинк(II), мышьяк(V), сурьма(V), ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также РЗЭ не оказывают влияния на полярографическое определение урана в концентрированных растворах орто- и пиродифосфорной кислоты, благодаря чему создаются благоприятные условия для его определения в различных материалах без отделения компонентов основы.

### ***6.5. Методы вольтамперометрического определения хрома, меди, кадмия и цинка с применением фосфорнокислых электролитов***

Хром является компонентом многих сталей и чугунов, в которых его определение осложнено влиянием сопутствующих элементов. Установлено, что в электролите состава 1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нейтрализованном раствором  $\text{NH}_3$  до рН 2,5-3,0, хром(III) дает один четкий катодный пик тока при потенциале +0,05 В (нас.к.э.), высота которого прямо пропорциональна концентрации хрома(III) в интервале  $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л [217]. Процесс электровосстановления хрома(III) в данных условиях протекает обратимо с участием трех электронов при диффузионном контроле предельного тока. Установлено, что такие основные компоненты сталей и чугунов как молибден, вольфрам, ниобий, никель на указанном фоне катодных волн не образуют; железо(III), титан, марганец, ванадий и кобальт при скорости сканирования потенциала 0,25 В/с дают пики тока при -1,45, -1,0, -1,7, -0,85 и -1,3 В (нас.к.э.) соответственно и не оказывают влияния на величину пика тока хрома(III), что позволяет определять хром в чугунах и сталях без его предварительного отделения от компонентов основы. Методика определения заключается в следующем: навеску анализируемого образца (0,5-1,0 г) растворяют при нагревании в 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), после растворения добавляют 10 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), количественно переносят в мерную колбу емк. 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. К аликвотной части полученного раствора (10 мл) добавляют по каплям при перемешивании 10 мл водного раствора аммиака (1:1), доводя рН раствора до

2,5 – 3,0, охлаждают, помещают в электролизер, деаэрируют и регистрируют вольтамперограмму в интервале от +0,2 до -0,4 В. В таблице 40 приведены результаты полярографического определения хрома в образцах многокомпонентного состава.

Таблица 40

Результаты полярографического определения хрома  
в модельных смесях и стандартных образцах стали и чугуна  
( $n = 7$ ,  $P = 0,95$ )

<i>Образец</i>	<i>Состав образца</i>	<i>Введено Cr, %</i>	<i>Найдено Cr, %</i>	<i>s<sub>r</sub></i>
Модельная смесь	Mo, W, Nb по 5 %, Fe 81 %	3,00	2,96	0,03
Сталь 5ХНТ (СО 248)	C, Si, Mn, P, S, Ni, Ti, Fe	1,00	1,11	0,08
Чугун передельный (СО 357)	C, Mn, Si, S, P, Ni, Ti, Fe, V	0,245	0,243	0,06

Пирофосфорнокислые фоновые среды предложены для одновременного определения меди и кадмия в присутствии ниобия и тантала [218]. Показано, что в 15 М растворе  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  медь(II) восстанавливается на РКЭ обратимо с участием двух электронов, образуя четкую волну при  $E_{1/2} = -0,13$  В (нас.к.э.), кадмий(II) в данных условиях восстанавливается также обратимо с участием двух электронов при  $E_{1/2} = -0,53$  В, а ионы  $\text{Nb(V)}$  и  $\text{Ta(V)}$  не оказывают влияния на величину предельного тока деполяризаторов в широком интервале их концентраций, что создает благоприятные условия для определения меди и кадмия без их разделения при совместном присутствии в материалах, содержащих ниобий и тантал.

На основании изучения кинетики и механизма электровосстановления цинка(II) в растворах ортофосфорной кислоты разработана методика вольтамперометрического определения Zn в Al- и Ga-содержащих сплавах, щелочных растворах и металлоорганических соединениях [219]. Установлено, что в 16-18 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  цинк(II) восстанавливается на РКЭ с образованием одного хорошо выраженного пика тока при  $E_{\text{п}} = -0,98$  В (нас.к.э.). В данных условиях цинк(II) восстанавливается необратимо до металла, о чем свидетельствует удовлетворительное согласование экспериментальных значений предельного тока с вычисленными по уравнению Деллахея для необратимых процессов при  $n = 2$ . В таблице 41 приведены вольтамперометрические характеристики восстановления цинка(II) в 16-18 М растворах ортофосфорной кислоты.

Таблица 41

Вольтамперометрические характеристики восстановления цинка(II) в 16-18 М растворах ортофосфорной кислоты

$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \text{M}$	$\nu, \text{В/с}$	Экспериментальные		Вычисленные		
		$-E_{\text{п}}, \text{В}$	$I_{\text{п}} \cdot 10^6, \text{А}$	$I_{\text{п}} \cdot 10^6, \text{А}$	$\alpha$	$D, \text{см}^2/\text{с}^{-1}$
16	0,25	0,985	6,5	6,9	0,58	
	0,50	0,989	7,6	8,4		$3,8 \cdot 10^{-6}$
	1,00	1,014	10,3	11,0		
18	0,25	0,988	5,9	6,1	0,57	
	0,50	0,990	6,5	6,8		$2,9 \cdot 10^{-6}$
	1,00	0,995	7,6	7,7		

При разбавлении ортофосфорной кислоты до концентрации 3-7 М меняется характер электровосстановления цинка(II): процесс становится обратимым, а предельный ток диффузионно-контролируемым [220]. При добавлении раствора гидроксида натрия к  $\text{H}_3\text{PO}_4$  наблюдается увеличение

значения предельного тока  $Zn(II)$  и сдвиг потенциала восстановления в область более положительных значений. В электролите, содержащем 18 М  $H_3PO_4$  и 1 М  $NaOH$  в соотношении 9 : 1 (по объему) создаются оптимальные условия для вольтамперометрического определения цинка в сплавах и щелочных растворах, 18 М раствор кислоты предпочтительнее использовать для определения цинка в металлоорганических соединениях. Ниже приведены методики вольтамперометрического определения цинка в сплавах, щелочных растворах и металлоорганических соединениях.

*Определение цинка в галлиевом или алюминиевом сплаве:* навеску сплава 0,25-0,95 г (в зависимости от содержания цинка) растворяют в 10 мл смеси  $HCl$   $HNO_3$  (3 : 1 по объему), упаривают до 3-5 мл, добавляют 2,5 мл концентрированной  $H_3PO_4$ , нагревают до удаления оксидов азота и воды, помещают в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup> и доводят до метки раствором, состоящим из 80 об.% концентрированной ортофосфорной кислоты (пл. 1,86 г/см<sup>3</sup>) , 10 об.% 1 М  $NaOH$  и 10 об.% дистиллированной воды. Аликвоту полученного раствора полярографируют, регистрируя вольтамперограмму в области потенциалов от -1,0 до -1,5 В. Определению цинка не мешают галлий, свинец, железо, марганец, титан, кобальт, никель, алюминий. Содержание цинка рассчитывают методом добавок или по градуировочному графику, относительное стандартное отклонение при определении 1-6 % цинка не превышает 0,07.

*Определение цинка в щелочном растворе:* аликвотную часть 1-10 мл исходного щелочного раствора (в зависимости от содержания цинка) помещают в мерную колбу емк. 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки дистиллированной водой. К 1 мл

полученного раствора добавляют 9 мл концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , перемешивают и измеряют аналитический сигнал цинка(II) при -0,93 В (нас.к.э.). Содержание цинка рассчитывают по градуировочному графику.

*Определение цинка в титансодержащих органических соединениях:* к навеске образца массой 0,05-0,1 г добавляют 10 мл концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и нагревают до полного растворения. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 25 см<sup>3</sup>, смывая стенки сосуда 2,5 мл дистиллированной воды, а затем концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Раствор охлаждают, доводят до метки той же кислотой, перемешивают и регистрируют вольтамперограмму цинка(II) в диапазоне потенциалов от -0,9 до -1,6 В. Определению цинка не мешают медь, свинец, титан, кобальт, никель. Расчет содержания цинка проводят методом добавок.

## **7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Заканчивая изложение материала данной книги, авторы хотели бы выразить надежду, что она послужит определенным этапом на пути дальнейшего развития пограничных исследований в области физической и аналитической химии, химии координационных соединений и электрохимии, результатом которых явится разработка новых эффективных способов управления свойствами аналитических систем на основе взаимосвязи их кинетических, структурно-групповых и физико-химических параметров.

Исследования в области вольтамперометрии металлов с применением смешанных минерально-органических электролитов для повышения селективности и точности определения

содержания p-, d- и f-элементов в сложных по химическому составу объектах получили развитие, начиная с 80-х годов 20 века. Зная факторы, определяющие влияние водно-органических сред на аналитические характеристики метода и изменяя качественный и количественный состав их компонентов для получения заданных параметров, можно ожидать получения новых полезных результатов на основе изучения кинетики и механизма электрохимических реакций, идущих в таких средах, обладающих специфическими координационными возможностями. При изучении равновесий в концентрированных минерально-органических растворах важно использовать результаты структурных превращений, протекающих с участием металлокатионов и сильно сольватирующих растворителей, возможности формирования в этих условиях электрохимически активных наноструктурных ансамблей, оказывающих существенное влияние на вольтамперометрическое поведение аналитов.

Конечно, исследования возможностей эффективного применения смешанных водно-органических сред, обладающих высокой сольватирующей способностью, в электроаналитической химии должны быть продолжены. Результаты последних работ отечественных и зарубежных электроаналитиков показывают, что целенаправленное использование влияния состава минерально-органической среды на параметры реакций, ответственных за формирование аналитического сигнала, способствует расширению круга электрохимически активных форм в анализе лекарственных препаратов и пищевых продуктов, биологических жидкостей, а также токсинов и биологически активных металлосодержащих веществ. Необходимо разработка новых высокочувствительных и селективных



электрохимических методов анализа и исследования современных материалов и продуктов в развивающихся отраслях отечественной экономики. Особое внимание в этой связи необходимо уделять подготовке квалифицированных специалистов, владеющих современными междисциплинарными знаниями в области химии, физики и материаловедения.



## **8. ПРИЛОЖЕНИЯ**

Свойства органических растворителей\*  
(25 °C)

<i>Растворитель</i>	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	$d, \text{г/см}^3$	$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\varepsilon$	$\mu, D$	$DN_{SbCl_5}$
2-Амино-этанол	10,5	171,0	1,0116	19,346	37,72	-	-
Анизол	-37,5	153,7	0,9893	0,895	4,33	1,25	7,5
Анилин	-5,98	184,4	1,0175	3,77	6,99	1,51	35
Ацетамид	82	222	0,9901 <sup>90</sup>	2,203 <sup>90</sup>	59 <sup>83</sup>	3,44	-
Ацетон (АЦ)	-95,35	56,24	0,7845	0,304	20,7	2,70	17,0
Ацетонитрил (АН)	-45,7	81,6	0,7767	0,341	36,2	3,44	14,1
Ацетофенон	19,62	202,1	1,0238	1,642	17,39	2,96	15
Бензальдегид	-26	179	1,0434	1,395	17,01	2,77	16
Бензол	5,53	80,1	0,8737	0,603	2,284	0,0	0,1
Бензонитрил	-12,9	191	1,0006	1,213	25,20	4,05	12,0
Бромбензол	-30,8	155,9	1,4882	1,060	5,40	1,73	-
2-Бутанон	-86,7	79,6	0,7997	0,383	15,45	2,76	17,4
Бутилацетат	-73,5	126,1	0,8764	0,672	5,1	1,84	11,0
2-Бутокси-этанол	-	170,2	0,8964	3,15	9,30	2,08	-
$\gamma$ -Бутиро-лактон	-43,5	204,0	1,1254	1,7	39	4,12	18
Бутиронитрил	-111,9	117,9	0,7865	0,549	20,3 <sup>20</sup>	3,57	16,6
Гексаметил-фосфотриамид	7,2	233	1,0202	3,245	30,0	5,54	38,8
Гексан	-95,3	68,74	0,6548	0,299	1,883	0,08	0
Гидразин	1,4	113,5	1,0036	0,905	51,7	1,85	44
Глицерин (Gl)	18,2	290	1,2585	945,0	42,5	2,56	19
Диизопропиловый эфир	-85,5	68,3	0,7182	0,379	3,88	1,22	19
N,N-Диметилацетамид	-20	166,1	0,9366	0,88	37,18	3,72	27,8
Диметилформамид (ДМФ)	-60,4	153	0,9445	0,796	36,7	3,80	26,6
Диметилсульфоксид (ДМС)	18,5	189	1,0958	1,996	46,48	3,96	29,8
Диметоксиэтан	-58	93,5	0,8621	0,455	7,20	1,71	23,9
Диоксан (Д)	11,8	101,3	1,0268	1,194	2,209	0,45	14,8
Дипропиламин	-63,0	109,2	0,7329	0,500	2,8	2,08	40
Дипропиловый эфир	-123,2	89,6	0,7419	0,399	3,39	1,32	18
o-Дихлорбензол	-17,5	180,5	1,3003	1,324	9,93	2,27	3
1,1-Дихлорэтан	-97,5	57,3	1,1680	0,505	10,0	1,98	-

1,2-Дихлор-этан	-35,7	83,5	1,2458	0,779	10,36	1,86	0,0
Ди(2-хлор)-этиловый эфир	-46,8	178,8	1,2130	2,14	21,2 <sup>20</sup>	2,58	-
N,N-Диэтил-ацетамид	-	184	0,9080	1,226	30,4	3,69	32,1
Диэтилен-гликоль (ДЭГ)	-6,5	244,8	1,1127	30	30,70	2,31	16,5
Диэтил-карбонат	-43,0	126,8	0,9693	0,748	2,82 <sup>20</sup>	0,90	16
Диэтиловый эфир	-116,3	34,6	0,7076	0,238	4,27	1,15	19,2
N,N-Диэтил-формамид	-	177	0,9017	1,254	28,4	-	31
Кислота муравьиная	8,3	100,6	1,2141	1,996	56,2	1,4	10
Кислота уксусная	16,7	117,9	1,0437	1,124	6,15	1,7	20
Кислота пропионовая	-20,7	140,8	0,9880	1,025	3,37	1,68	-
Кислота масляная	-5,2	163,3	0,9532	1,515	2,90	1,65	-
Кислота валериановая	-33,7	185,5	0,9345	1,951	2,67	1,61	-
Кислота капроновая	-4,0	205,7	0,9230	2,81	2,82	1,13	-
Кислота три-фторуксусная	-15,3	71,8	1,4785	0,855	8,26	2,28	-
n-Ксилол	13,3	138,4	0,8567	0,605	2,27	0,02	5
Мезитилен	-44,7	164,7	0,8611	1,039	2,279	0,0	10
N-Метил-ацетамид	30,6	206,0	0,9498	3,64	178,2 <sup>30</sup>	4,39	-
Метилацетат	-98,1	56,3	0,9279	0,364	6,68	1,61	16,5
Метил-изобутилкетон	-84	116,5	0,7961	0,542	12,7	2,79	16
N-Метил-пирролидон	-24,4	202	1,0279	1,666	32,0	4,09	27,2
N-Метил-пропионамид	-30,9	193	0,9305	5,22	172,2	3,59	27
4-Метилфенол	11,5	202,2	1,0302	15	11,8	1,54	-
N-Метил-формамид	-3,8	180	0,9980	1,65	182,4	3,86	49
Метилэтил-кетон	-86,54	79,79	0,7996	0,374	18,04	2,80	17,4
Морфолин	-3,1	128,9	0,9955	2,011	7,42	1,50	-
2-Метокси-этанол	-85,1	124,6	0,9602	1,60	16,93	2,04	-
Нитробензол	5,8	210,8	1,1984	1,795	34,82	4,03	4,4
Нитрометан (НМ)	-28,6	101,2	1,1313	0,610	37,78	3,56	2,7

2-Пиколин	-69,75	129,15	0,9443 <sup>20</sup>	8,102 <sup>20</sup>	9,8	1,97	-
Пиперидин	-10,5	106,45	0,8549	1,31	4,28	1,17	-
Пиридин (Py)	-41,6	115,3	0,9780	0,884	12,3	2,37	33,1
Пропилен-карбонат	-54,5	242	1,198	2,513	66,1	4,98	15,1
Пропионитрил	-92,8	97,4	0,7768	0,410	27,2	3,57	16,1
Спирт метиловый (MeOH)	-97,49	64,509	0,78675	0,5445	32,63	1,7	30,19
Спирт этиловый (EtOH)	-114,1	78,3	0,7850	1,078	24,55	1,68	32
Спирт пропиловый	-126,2	97,15	0,7995	2,004	20,1	1,657	-
Спирт изопропиловый	-89,5	82,4	0,78095	2,073	18,3	1,66	36
Спирт бутиловый	-89,53	117,7	0,8060	2,593	17,1	1,68	29
Спирт вторбутиловый	-114,7	99,6	0,8026	3,66	16,5	1,55	-
Спирт третбутиловый	25,8	82,4	0,7810	5,12	12,47	1,66	38
Спирт изобутиловый	-108	108	0,7978	3,91	17,7	1,79	57,0
Спирт амиловый	-78,85	137,8	0,8115	3,35	13,9	1,8	25
Спирт изоамиловый	-117,2	130,5	0,8071	3,48	14,7	1,82	32
Спирт гексиловый	-44,6	157,0	0,8159	4,59	13,3	1,55	-
Спирт октиловый	-15,0	195,2	0,8221	7,36	9,85	1,76	32
Спирт бензиловый	-15,3	205,5	1,0413	5,52	13,1	1,66	23
Сульфолан (СФ)	28,5	287,3	1,2614	10,29	43,3	4,81	14,8
Тетрагидрофуран (ТГФ)	-108,5	66,0	0,8842	0,460	7,58	1,75	20,0
Толуол	-95,0	110,6	0,8623	0,552	2,379	0,31	0,1
Трибутилфосфат	<-80	289	0,9727	3,39	8,05	3,07	23,7
Триметилфосфат	<-46,0	197,2	1,2144 <sup>20</sup>	2,03	22,3	3,02	23,0
2,2,2-Трифторэтанол	-43,5	73,8	1,3826	1,651	26,67	2,52	-
Триэтаноламин	21,6	335,4	1,1196	613,6	29,36	3,57	-
Триэтиламин	-114,7	89,5	0,7230	0,363	2,42	0,66	25,8
Триэтилфосфат	-56,4	215	1,0686	1,55	13,3	3,07	26
Уксусный ангидрид	-73,1	140,0	1,0752	0,841	22,0	2,82	10,5
Фенол	40,9	181,8	1,072	4,60 <sup>40</sup>	11,43	1,45	11
Формамид	2,6	210,5	1,1292	3,30	111,0	3,37	36

Хинолин	-14,9	237,1	1,0898	3,37	9,00	2,18	32
2-Хлоранилин	-1,9	208,8	1,2078	2,60	13,4	1,77	31
Хлорбензол	-45,6	131,7	1,1009	0,756	5,62	1,54	3,3
Хлористый метилен	-95,1	39,8	1,3168	0,411	8,93	1,14	1
Хлороформ	-63,6	61,2	1,4799	0,540	4,72	1,15	4
2-Хлорфенол	9,0	174,9	1,235	4,11	6,30	1,33	-
2-Хлорэтанол	-67,5	128,6	1,1965	3,064	25,8	1,88	-
Циклогексан	6,5	80,7	0,7739	0,898	1,880	0,0	-
Циклогексанон	-32,1	155,7	0,9421	1,998	15,44	3,01	19,4
Циклогексил-амин	-17,7	134,8	0,8622	1,097	4,73	1,26	-
4-Хлористый углерод	-23,0	76,8	1,5844	0,905	2,238	0,0	0
Этилацетат	-84,0	77,1	0,8946	0,426	6,02	1,88	17,1
Этилбутират	-98,0	121,6	0,8739	0,613	5,10 <sup>20</sup>	1,74	16,8
Этиленгликоль (ЭГ)	-12,6	197,8	1,1100	16,9	37,7	2,28	20
Этилендиамин (Еп)	11,3	117,3	0,8895	1,54	12,9	1,90	55
Этиленкарбонат	36,4	238,0	1,3214 <sup>40</sup>	1,925	89,6	4,87	16,4
Этилформиат	79,2	54,5	0,9125	0,387	7,16	1,96	-
2-Этоксиэтанол	<-90	135,6	0,9252	1,85	29,6	2,08	-

\* значения приведены в соответствии с данными [3]

Эмпирические параметры льюисовской кислотности и основности водных растворов органических растворителей\*

<i>H<sub>2</sub>O</i> , мол. %	<i>Растворитель</i>									
	<i>MeOH</i>	<i>EtOH</i>	<i>1PrOH</i>	<i>2PrOH</i>	<i>АН</i>	<i>ДМФ</i>	<i>ДМС</i>	<i>АЦ</i>	<i>ТГФ</i>	<i>Д</i>
0	0,77**	0,66	0,61	0,54	0,46	0,40	0,44	0,36	0,20	0,16
	0,62***	0,77	0,86	0,88	0,37	0,72	0,76	0,54	0,54	0,39
10	0,77	0,66	0,62	0,56	0,64	0,44	0,46	0,45	0,36	0,28
	0,60	0,76	0,78	0,89	0,40	0,70	0,79	0,54	0,49	0,45
20	0,78	0,67	0,63	0,58	0,70	0,47	0,48	0,53	0,43	0,35
	0,54	0,71	0,77	0,83	0,43	0,69	0,77	0,54	0,45	0,50
30	0,79	0,69	0,64	0,60	0,73	0,52	0,52	0,59	0,50	0,43
	0,55	0,68	0,75	0,79	0,44	0,69	0,70	0,55	0,43	0,43
40	0,80	0,70	0,65	0,62	0,75	0,56	0,52	0,62	0,53	0,50
	0,54	0,66	0,71	0,75	0,42	0,68	0,66	0,56	0,43	0,54
50	0,81	0,71	0,66	0,64	0,77	0,59	0,58	0,65	0,56	0,54
	0,53	0,63	0,68	0,72	0,40	0,64	0,62	0,57	0,41	0,51
60	0,82	0,73	0,68	0,66	0,79	0,63	0,63	0,68	0,59	0,60
	0,50	0,60	0,66	0,69	0,40	0,61	0,56	0,54	0,43	0,50
70	0,84	0,74	0,69	0,67	0,81	0,68	0,69	0,71	0,61	0,62
	0,43	0,57	0,64	0,65	0,41	0,58	0,50	0,51	0,47	0,48
80	0,88	0,78	0,70	0,70	0,83	0,74	0,75	0,74	0,64	0,69
	0,36	0,51	0,60	0,60	0,39	0,50	0,45	0,47	0,52	0,45
90	0,92	0,87	0,74	0,77	0,89	0,83	0,85	0,82	0,71	0,77
	0,26	0,31	0,53	0,49	0,34	0,41	0,35	0,42	0,55	0,36
100	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19

\* значения приведены в соответствии с данными [37]

\*\* нормализованное значение акцепторной способности,  $E_T^N$

\*\*\* нормализованное значение донорной способности,  $DN^N$



Растворимость неорганических солей – компонентов фоновых электролитов  
в органических растворителях при 25 °С (моль%)\*

Соль	Этиловый спирт	Ацетон	Пиридин	Ацетонитрил	Уксусная кислота	Нитрометан
1	2	3	4	5	6	7
LiCl	21,2	1,38	19,95	0,136	-	-
LiBr	33,16	11,67	-	4,00	-	-
LiI	46,34	18,88	-	32,08	-	25,2 <sup>1</sup>
LiClO <sub>4</sub>	39,66	42,70	-	-	-	-
LiNO <sub>3</sub>	-	-	29,90	1,75	-	-
NaF	0,11	-	-	0,00293	-	-
NaCl	0,051	0,00033 <sup>1</sup>	-	0,00025	0,076 <sup>2</sup>	-
NaBr	1,066	-	-	0,0227	-	-
NaI	11,8	13,38	-	8,84	-	4,8 <sup>1</sup>
NaClO <sub>4</sub>	5,24	19,71	-	-	-	-
NaNO <sub>3</sub>	0,0195	-	-	-	0,13	-
KF	0,080	0,0000235	-	0,00241	-	-
KCl	0,1324	0,000073	-	0,00188	0,0237	-
KBr	0,185	0,011	-	0,0178	-	-
KI	0,54	0,46	0,12 <sup>3</sup>	0,73	-	0,113
KClO <sub>4</sub>	0,004	0,065	-	-	-	-
RbF	-	0,00021	-	-	-	-
RbCl	0,0297	0,000112	-	0,00174	-	-
RbBr	-	0,0017	-	0,0166	-	-
RbI	-	0,135	-	0,459	-	0,518 <sup>1</sup>
RbClO <sub>4</sub>	0,00224	0,02985	-	-	-	-
CsCl	-	-	-	0,00291	-	-
CsBr	-	-	-	0,00385	-	-
CsI	-	-	-	0,22	-	-
CuCl <sub>2</sub>	15,02	1,26 <sup>4</sup>	0,204	0,48 <sup>4</sup>	0,007 <sup>2</sup>	-
CuCl	-	-	-	5,26 <sup>4</sup>	-	-
CuBr	-	-	-	1,094 <sup>4</sup>	-	-
CuBr <sub>2</sub>	-	-	-	4,30 <sup>4</sup>	-	-
CuI	-	-	17,4 <sup>1</sup>	0,75 <sup>4</sup>	-	-
AgClO <sub>4</sub>	-	-	9,16	-	-	-
AgCl	2,03·10 <sup>-6</sup>	0,527·10 <sup>-6</sup>	0,85	-	-	-
AgBr <sup>1</sup>	0,013·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-
AgI <sup>1</sup>	0,049·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-
AgNO <sub>3</sub>	0,83 <sup>5</sup>	0,15 <sup>5</sup>	14,76	21,35	0,0274 <sup>2</sup>	-
BeCl <sub>2</sub>	151,1 <sup>5</sup>	-	133,1 <sup>1</sup>	-	-	-
BeBr <sub>2</sub>	-	-	185,6 <sup>1</sup>	-	-	-
MgCl <sub>2</sub>	3,05	-	-	-	-	-
MgBr <sub>2</sub>	-	-	5,4 <sup>1</sup>	133,5 <sup>1</sup>	-	-

Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,71	10,04	-	-	-	-
CaCl <sub>2</sub>	9,67 <sup>5</sup>	0,00618	1,17	-	8,72 <sup>2</sup>	-
CaI <sub>2</sub>	-	15,53	-	-	-	-
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24,25	13,05	-	-	-	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13,13	5,66	-	-	3,27	-
SrCl <sub>2</sub>	1,086 <sup>6</sup>	-	-	-	5,5	-
SrBr <sub>2</sub>	10,68	0,1	-	-	-	-
Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22,51	23,32	-	-	-	-
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,00187	-	7,05 <sup>1</sup>	-	-	-
BaCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,0077 <sup>2</sup>	-
BaBr <sub>2</sub>	0,56	0,0051	-	-	-	-
BaI <sub>2</sub>	8,28	-	82,2 <sup>1</sup>	-	-	-
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14,36 <sup>5</sup>	17,46 <sup>5</sup>	-	-	-	-
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,000317	0,0011	-	-	0,000498	-
ZnBr <sub>2</sub>	-	48,38	44,0 <sup>4</sup>	-	-	-
ZnI <sub>2</sub>	-	-	126 <sup>4</sup>	-	-	-
CdCl <sub>2</sub>	0,513	-	0,395	-	-	-
CdBr <sub>2</sub>	5,11	4,18 <sup>4</sup>	-	-	-	-
CdI <sub>2</sub>	12,08	6,36	4,3 <sup>7</sup>	-	-	-
HgCl <sub>2</sub>	7,75	23,17	7,86 <sup>8</sup>	-	0,68 <sup>9</sup>	-
HgBr <sub>2</sub>	4,77	7,91	7,25	-	0,261	-
HgI <sub>2</sub>	0,22	0,3	6,31	-	0,011 <sup>2</sup>	-
AlBr <sub>3</sub>	-	-	0,8	-	-	-
AlI <sub>3</sub>	-	-	0,158	-	-	-
YCl <sub>3</sub>	12,6 <sup>7</sup>	-	2,56 <sup>7</sup>	-	-	-
CeCl <sub>3</sub>	-	-	0,503 <sup>1</sup>	-	-	-
CeBr <sub>3</sub>	-	-	0,449	-	-	-
PrCl <sub>3</sub>	-	-	0,682 <sup>5</sup>	-	-	-
NdCl <sub>3</sub>	7,56 <sup>5</sup>	-	6,36 <sup>7</sup>	-	-	-
SmCl <sub>3</sub>	-	-	1,93 <sup>7</sup>	-	-	-
SnCl <sub>2</sub>	-	14,54 <sup>4</sup>	-	-	-	-
PbCl <sub>2</sub>	-	-	0,13 <sup>10</sup>	-	-	-
PbBr <sub>2</sub>	-	-	0,126 <sup>11</sup>	-	-	-
PbI <sub>2</sub>	-	-	0,034	-	-	-
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,00557 <sup>5</sup>	-	2,0	-	-	-
SbF <sub>3</sub>	-	553 <sup>1</sup>	-	-	59,68	-
SbBr <sub>3</sub>	-	-	-	-	23,03 <sup>5</sup>	-
BiCl <sub>3</sub>	-	3,20 <sup>4</sup>	-	-	-	-

\* значения приведены в соответствии с данными [2]

<sup>1</sup> в г/л;

<sup>2</sup> при 30 °С; <sup>3</sup> при 10 °С;

<sup>4</sup> при 18 °С; <sup>5</sup> при 20 °С;

<sup>6</sup> при 6 °С; <sup>7</sup> при 15 °С;

<sup>8</sup> при 27,2 °С; <sup>9</sup> при 24 °С;

<sup>10</sup> при 22 °С; <sup>11</sup> при 26,45 °С

Потенциалы полуволн перхлоратов металлов в органических растворителях,  
применяемых в качестве компонентов смешанных минерально-органических  
фоновых электролитов в вольтамперометрии\*  
(РКЭ, нас.к.э.)

<i>Металлокаатион</i>	<i>Растворитель</i>	<i>Фоновый электролит</i>	<i>E<sub>1/2</sub>, В</i>
1	2	3	4
<b>Гадолиний</b>			
Gd(3+)→Gd(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,49
Gd(3+)→Gd(0)	ДМФ	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI	-2,05
<b>Диспрозий</b>			
Dy(3+)→Dy(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,44
<b>Европий</b>			
Eu(3+)→Eu(2+)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+0,15
Eu(2+)→Eu(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,67
Eu(3+)→Eu(2+)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,03
Eu(2+)→Eu(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,79
Eu(3+)→Eu(2+)	ДМФ	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,68
Eu(2+)→Eu(0)	ДМФ	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,05
Eu(3+)→Eu(2+)	ДМФ	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI	-0,64
Eu(2+)→Eu(0)	ДМФ	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI	-1,96
Eu(3+)→Eu(2+)	ДМФ	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-0,81
<b>Железо</b>			
Fe(3+)→Fe(2+)	ДМС	KClO <sub>4</sub>	-0,73
Fe(3+)→Fe(2+)	НAc	LiClO <sub>4</sub>	+0,21
Fe(2+)→Fe(0)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,04
Fe(2+)→Fe(0)	ДМС	KClO <sub>4</sub>	-1,41
<b>Кадмий</b>			
Cd(2+)→Cd(0)	АН	NaClO <sub>4</sub>	-0,27
Cd(2+)→Cd(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,26
Cd(2+)→Cd(0)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,27
Cd(2+)→Cd(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,21
Cd(2+)→Cd(0)	АЦ	LiClO <sub>4</sub>	-0,20
Cd(2+)→Cd(0)	ДМФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,58
Cd(2+)→Cd(0)	ДМФ	NaClO <sub>4</sub>	-0,60
Cd(2+)→Cd(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,70
Cd(2+)→Cd(0)	ДМС	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,64
Cd(2+)→Cd(0)	ДМС	NaNO <sub>3</sub>	-0,60
Cd(2+)→Cd(0)	ДМС	KClO <sub>4</sub>	-0,64
Cd(2+)→Cd(0)	НМ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+0,003
Cd(2+)→Cd(0)	НAc	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,685
Cd(2+)→Cd(0)	НAc	LiClO <sub>4</sub>	-0,295
Cd(2+)→Cd(0)	EtOH	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,21

Кобальт			
Co(2+)→Co(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,61
Co(2+)→Co(0)	АН	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,62
Co(2+)→Co(0)	АН	NaClO <sub>4</sub>	-0,64
Co(2+)→Co(0)	АН	LiClO <sub>4</sub>	-0,63
Co(2+)→Co(0)	ДМФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,25
Co(2+)→Co(0)	ДМФ	NaClO <sub>4</sub>	-1,066
Co(2+)→Co(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,43
Co(2+)→Co(0)	ДМС	KClO <sub>4</sub>	-1,39
Co(2+)→Co(0)	ДМС	NaClO <sub>4</sub>	-1,32
Co(2+)→Co(0)	НМ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,26
Co(2+)→Co(0)	НАс	LiClO <sub>4</sub>	-0,825
Co(2+)→Co(0)	НАс	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	-1,185
Co(2+)→Co(0)	EtOH	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,67
Марганец			
Mn(2+)→Mn(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,08
Mn(2+)→Mn(0)	АН	NaClO <sub>4</sub>	-1,36
Mn(2+)→Mn(0)	ДМФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,56
Mn(2+)→Mn(0)	ДМФ	NaClO <sub>4</sub>	-1,476
Mn(2+)→Mn(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,72
Mn(2+)→Mn(0)	ДМС	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,68
Mn(2+)→Mn(0)	ДМС	NaClO <sub>4</sub>	-1,73
Mn(2+)→Mn(0)	НМ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,33
Mn(2+)→Mn(0)	EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	-1,58
Медь			
Cu(2+)→Cu(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,30
Cu(2+)→Cu(0)	ДМФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,01
Cu(2+)→Cu(0)	ДМФ	LiClO <sub>4</sub>	+0,04
Cu(2+)→Cu(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,07
Cu(2+)→Cu(0)	ДМС	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,07
Cu(2+)→Cu(0)	EtOH	LiClO <sub>4</sub>	+0,28
Cu(2+)→Cu(0)	СФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+0,50
Cu(2+)→Cu(0)	СФ	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+0,46
Неодим			
Nd(3+)→Nd(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,45
Nd(3+)→Nd(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,49
Nd(3+)→Nd(0)	ДМФ	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI	-2,00
Никель			
Ni(2+)→Ni(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,45
Ni(2+)→Ni(0)	АН	NaClO <sub>4</sub>	-0,58
Ni(2+)→Ni(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,57
Ni(2+)→Ni(0)	АЦ	LiClO <sub>4</sub>	-0,54
Ni(2+)→Ni(0)	ДМФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,92
Ni(2+)→Ni(0)	ДМФ	NaClO <sub>4</sub>	-0,856
Ni(2+)→Ni(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,07
Ni(2+)→Ni(0)	ДМС	KClO <sub>4</sub>	-1,08

Ni(2+)→Ni(0)	ДМС	NaNO <sub>3</sub>	-1,08
Ni(2+)→Ni(0)	НМ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,19
Ni(2+)→Ni(0)	EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	-1,14
Ni(2+)→Ni(0)	НAc	LiClO <sub>4</sub>	-0,645
Ni(2+)→Ni(0)	НAc	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	-0,975
<b>Олово</b>			
Sn(2+)→Sn(0)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+0,42
<b>Празеодим</b>			
Pr(3+)→Pr(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,50
Pr(3+)→Pr(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,47
Pr(3+)→Pr(0)	ДМФ	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI	-2,01
<b>Свинец</b>			
Pb(2+)→Pb(0)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,04
Pb(2+)→Pb(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,12
Pb(2+)→Pb(0)	ДМС	KClO <sub>4</sub>	-0,53
Pb(2+)→Pb(0)	НAc	LiClO <sub>4</sub>	-0,226
Pb(2+)→Pb(0)	НAc	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	-0,57
<b>Сурьма</b>			
Sb(3+)→Sb(0)	ДМС	NaNO <sub>3</sub>	-0,30
<b>Таллий</b>			
Tl(1+)→Tl(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,27
Tl(1+)→Tl(0)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,26
Tl(1+)→Tl(0)	ДМФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,45
Tl(1+)→Tl(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,54
Tl(1+)→Tl(0)	ДМС	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,50
Tl(1+)→Tl(0)	ДМС	NaNO <sub>3</sub>	-0,56
Tl(1+)→Tl(0)	НМ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,21
Tl(1+)→Tl(0)	НAc	LiClO <sub>4</sub>	-0,40
<b>Тербий</b>			
Tb(3+)→Tb(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,38
<b>Торий</b>			
Th(4+)→Th(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	1,20
<b>Хром</b>			
Cr(3+)→Cr(2+)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0,00
Cr(3+)→Cr(2+)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,01
Cr(3+)→Cr(2+)	АН	NaClO <sub>4</sub>	0,00
Cr(3+)→Cr(2+)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,82
Cr(2+)→Cr(0)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,10
Cr(2+)→Cr(0)	АН	NaClO <sub>4</sub>	-1,12
Cr(2+)→Cr(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,05
<b>Цинк</b>			
Zn(2+)→Zn(0)	АН	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,62
Zn(2+)→Zn(0)	АН	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,62
Zn(2+)→Zn(0)	АН	NaClO <sub>4</sub>	-0,66
Zn(2+)→Zn(0)	АЦ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,61
Zn(2+)→Zn(0)	АЦ	LiClO <sub>4</sub>	-0,57

Zn(2+)→Zn(0)	ДМФ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,98
Zn(2+)→Zn(0)	ДМФ	NaNO <sub>3</sub>	-0,988
Zn(2+)→Zn(0)	ДМС	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,10
Zn(2+)→Zn(0)	ДМС	NaNO <sub>3</sub>	-1,0
Zn(2+)→Zn(0)	НМ	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0,26
Zn(2+)→Zn(0)	НАс	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-1,085
Zn(2+)→Zn(0)	НАс	LiClO <sub>4</sub>	-0,64

\*значения E<sub>1/2</sub> приведены в соответствии с данными [2]

Потенциалы полуволн металлокатионов в водных средах\*  
(РКЭ,  $t = 20 \pm 2$  °C, нас.к.э.)

Металлокатион	Продукт реакции	Фоновый электролит	$E_{1/2}, B$
1	2	3	4
<b>Ванадий</b>			
<b>V(V)</b>	V(IV)	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	**
	V(II)	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,98
	V(IV)	1 M K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 1 M KHCO <sub>3</sub>	-0,05
	V(II)	1 M K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 1 M KHCO <sub>3</sub>	-1,32
	V(IV)	1 M NH <sub>4</sub> Cl + 1 M NH <sub>4</sub> OH	-0,97
		1 M NH <sub>4</sub> Cl + 1 M NH <sub>4</sub> OH	-1,26
<b>Висмут</b>			
<b>Bi(III)</b>	Bi(0)	1 M HNO <sub>3</sub>	-0,01
	Bi(0)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,04
	Bi(0)	0,4 M NaF, pH 0,7÷2,1	-0,07
	Bi(0)	1 M CH <sub>3</sub> COONa, pH 4,7	-0,20
	Bi(0)	0,25 M Na <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	-0,26
	Bi(0)	0,5 M NaKC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> + 0,01 M NaOH	-1,0
<b>Вольфрам</b>			
<b>W(VI)</b>	W(V)	12 M HCl	*
	W(III)	12 M HCl	-0,54
	W(V)	4 M HCl	*
	W(III)	4 M HCl	-0,66
<b>Галлий</b>			
<b>Ga(III)</b>	Ga(0)	0,1 M KNO <sub>3</sub>	1,12
	Ga(0)	0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,21
	Ga(0)	0,1 M KCl	-1,23
	Ga(0)	1 M NH <sub>3</sub> + 1 M NH <sub>4</sub> Cl	-1,58
	Ga(0)	0,1 M NaF	-1,42
	Ga(0)	0,1 M NH <sub>4</sub> F	-1,38
<b>Гадолиний</b>			
<b>Gd(III)</b>	Gd(0)	0,1 M LiCl	-1,75
	Gd(0)	0,1 M LiCl + 0,003 M HCl	-1,86
<b>Гафний</b>			
<b>Hf(IV)</b>		0,1 M KCl + HCl, pH 3	-1,63
<b>Германий</b>			
<b>Ge(IV)</b>	Ge(0)	0,1 M NH <sub>4</sub> OH + 0,1 M NH <sub>4</sub> Cl	-1,7
	Ge(0)	0,2 M комплексон I, pH 6,8	-1,3
<b>Диспрозий</b>			
<b>Dy(III)</b>	Dy(0)	0,1 M LiCl	-1,85
	Dy(0)	0,1 M KCl	-1,85

Европий			
Eu(III)	Eu(II)	0,06 М HClO <sub>4</sub>	-0,66
	Eu(II)	1,75 М HClO <sub>4</sub>	-0,76
	Eu(II)	0,2 М KCl	-0,72
	Eu(II)	0,15 М HCl	-0,705
	Eu(II)	4,3 М CaCl <sub>2</sub>	-0,53
	Eu(II)	0,7 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,88
	Eu(II)	1 М CH <sub>3</sub> COONa, pH 4,7	-0,90
	Eu(II)	0,01 М LiCl	-0,78
	Eu(II)	0,33 М Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , pH 4,7	-1,08
Железо			
Fe(III)	Fe(II)	1 М HCl	+0,63
	Fe(II)	1 М NaOH	-0,9
	Fe(II)	0,1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0,82
	Fe(II)	0,2 М Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 2,3	-0,14
	Fe(II)	0,2 М Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 7,9÷8,3	-0,24
	Fe(II)	0,5 М Na-цитрат + 0,05 М NaOH	-0,87
	Fe(II)	0,5 М Na-тарtrat, pH 5,8	-0,17
	Fe(II)	0,5 М Na-тарtrat, pH 9,4	-1,20
	Fe(II)	0,21 М сульфосалицилат	-0,83
Fe(II)	Fe(0)	0,5 М Na-цитрат + 0,05 М NaOH	-1,62
	Fe(0)	0,5 М Na-тарtrat, pH 5,8	-1,50
	Fe(0)	0,5 М Na-тарtrat, pH 9,4	-1,73
	Fe(0)	0,21 М сульфосалицилат	-1,54
	Fe(0)	1 М NaClO <sub>4</sub>	-1,43
Индий			
In(III)	In(0)	1 М HClO <sub>4</sub>	-1,0
	In(0)	0,1 М HClO <sub>4</sub> + NaHCO <sub>3</sub> , pH 3	-0,55
	In(0)	10 М HCl	-0,745
	In(0)	1 М KCl	-0,61
	In(0)	1 М KBr	-0,58
	In(0)	1,3 М KI	-0,56
Иттрий			
Y(III)	Y(II)	0,1 М LiCl, pH 4,9	-1,76
	Y(0)	0,1 М LiCl, pH 4,9	-1,86
Кадмий			
Cd(II)	Cd(0)	0,5 М NaF	-0,56
	Cd(0)	1 М HClO <sub>4</sub>	-0,62
	Cd(0)	1 М HNO <sub>3</sub> (KNO <sub>3</sub> )	-0,59
	Cd(0)	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,59
	Cd(0)	0,1 М KCl	-0,60
	Cd(0)	4 М NaCl	-0,69
	Cd(0)	0,5 М KBr	-0,65
	Cd(0)	2 М KSCN	-0,66
	Cd(0)	1 М NH <sub>4</sub> Cl + 1 М NH <sub>3</sub>	-0,81
	Cd(0)	0,1 М KNO <sub>3</sub> + 1 М KCN	-1,16



	Cd(0)	8 М HCl	-0,80
	Cd(0)	0,5 М En + 0,5 М K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0,95
	Cd(0)	0,1 М ЭДТА	-1,27
	Cd(0)	7,3 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0,77
<b>Кобальт</b>			
<b>Co(II)</b>	Co(0)	0,1 М HClO <sub>4</sub>	-1,23
	Co(0)	0,4 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,25
	Co(0)	0,1 М KCl	-1,20
	Co(0)	5 М CaCl <sub>2</sub>	-0,88
	Co(0)	1 М CH <sub>3</sub> COONa	-1,20
	Co(0)	0,9 М + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 2,4	-1,46
	Co(0)	0,9 М K <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	-1,53
	Co(0)	0,5 М NaF, pH 3 – 6	-1,38
	Co(0)	1 М KSCN	-1,03
	Co(0)	4 М NH <sub>3</sub> + 0,05 М NH <sub>4</sub> Cl	-1,45
<b>Марганец</b>			
<b>Mn(II)</b>	Mn(0)	1 М KCl	-1,51
	Mn(0)	5 М CaCl <sub>2</sub>	-1,44
	Mn(0)	1 М NaF, pH 2 – 7	-1,55
	Mn(0)	1 М NaClO <sub>4</sub>	-1,47
	Mn(0)	1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,53
	Mn(0)	1 М NH <sub>4</sub> SCN	-1,54
	Mn(0)	1 М HCOONa	-1,565
	Mn(0)	1 М NH <sub>3</sub> + 1 М NH <sub>4</sub> Cl	-1,65
	Mn(0)	0,1 М NH <sub>3</sub> + 0,1 М цитрат аммония	-1,62
	Mn(0)	0,1 М NH <sub>3</sub> + 0,1 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1,60
	Mn(0)	0,1 М NH <sub>3</sub> + 0,1 М тартрат аммония	-1,528
	Mn(0)	1 М NaOH + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-1,71
<b>Медь</b>			
<b>Cu(II)</b>	Cu(0)	1 М HNO <sub>3</sub>	-0,01
	Cu(0)	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,13
	Cu(0)	1 М KSCN	-0,62
	Cu(0)	0,5 М Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , pH 9,0	-0,12
	Cu(0)	0,5 М K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , pH 3	-0,02
	Cu(0)	0,1 М K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 5 – 10	-0,21
	Cu(0)	0,05 М ЭДТА, CH <sub>3</sub> COONa, pH 7	-0,31
	Cu(0)	0,05 М ЭДТА, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH 11 – 12	-0,50
<b>Молибден</b>			
<b>Mo(VI)</b>	Mo(V)	0,1 М HClO <sub>4</sub>	-0,245
	Mo(V)	3 М HClO <sub>4</sub>	-0,14
	Mo(V)	10 М HClO <sub>4</sub>	-0,08
	Mo(V)	0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,29
	Mo(V)	1 М HCl	-0,14
	Mo(V)	0,5 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0,24
	Mo(III)	3 М HClO <sub>4</sub>	-0,79
	Mo(III)	10 М HClO <sub>4</sub>	-0,22

	Mo(III)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,84
	Mo(III)	1 M HCl	-0,53
	Mo(III)	10 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0,44
<b>Неодим</b>			
<b>Nd(III)</b>	Nd(0)	0,1 M LiCl	-1,79
	Nd(0)	0,1 M LiCl + 0,002 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,82
<b>Никель</b>			
<b>Ni(II)</b>	Ni(0)	1,6 M HClO <sub>4</sub>	-1,1
	Ni(0)	0,1 M HNO <sub>3</sub>	-1,03
	Ni(0)	7,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-1,18
	Ni(0)	0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,09
	Ni(0)	0,1 M KCl	-1,04
	Ni(0)	0,1 M KNO <sub>3</sub>	-0,99
	Ni(0)	0,1 M KSCN	-0,70
	Ni(0)	0,5 M NaI	-1,04
	Ni(0)	0,1 M KCl + 1 M KCN	-1,36
	Ni(0)	1 M NH <sub>3</sub> + 3 M NH <sub>4</sub> Cl	-1,12
	Ni(0)	1,5 M HCOONa	-1,15
	Ni(0)	2 M CH <sub>3</sub> COOH + 2 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	-1,1
	Ni(0)	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 5	-0,95
	Ni(0)	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 10	-1,33
<b>Ниобий</b>			
<b>Nb(V)</b>	Nb(IV)	11,6 M HCl	-0,455
	Nb(IV)	1,1 M H <sub>8</sub> C <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	-0,951
	Nb(IV)	0,1 M ЭДТА, pH 3	-0,60
	Nb(IV)	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,055
<b>Олово</b>			
<b>Sn(II)</b>	Sn(0)	2 M CH <sub>3</sub> COOH + 2 M CH <sub>3</sub> COONa	-0,624
	Sn(0)	2 M HClO <sub>4</sub>	-0,447
	Sn(0)	1 M HNO <sub>3</sub>	-0,44
	Sn(0)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,46
	Sn(0)	0,75 M NaF + 0,05 M NaNO <sub>3</sub> , pH 7,6	-0,693
	Sn(0)	10 M KSCN	-0,56
	Sn(0)	1 M NaOH	-1,22
	Sn(0)	3 M CaCl <sub>2</sub> , pH 4 – 6	-0,42
	Sn(0)	0,5 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	-0,33
<b>Палладий</b>			
<b>Pd(II)</b>	Pd(0)	0,4 M NH <sub>3</sub> + 0,4 M NH <sub>4</sub> Cl	-0,82
	Pd(0)	1 M NH <sub>3</sub> + 1 M NH <sub>4</sub> OH + 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-0,95
	Pd(0)	1 M KCN	-1,77
<b>Платина</b>			
<b>Pt(IV)</b>	Pt(II)	19 M NaOH	-1,25
<b>Празеодим</b>			
<b>Pr(III)</b>	Pr(0)	0,1 M LiCl	-1,82
	Pr(0)	0,1 M LiCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 2,4	-1,93
	Pr(0)	0,1 M LiCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 5,9	-1,83

Свинец			
Pb(II)	Pb(0)	1 М NaClO <sub>4</sub> (HClO <sub>4</sub> )	-0,38
	Pb(0)	1 М HNO <sub>3</sub> (KNO <sub>3</sub> )	-0,40
	Pb(0)	1 – 12 М HF	-0,37
	Pb(0)	1 М HCl	-0,44
	Pb(0)	1 М KCl	-0,431
	Pb(0)	4 М KCl	-0,506
	Pb(0)	8 М HCl	-0,62
	Pb(0)	12 М HCl	-0,90
	Pb(0)	5 М CaCl <sub>2</sub>	-0,53
	Pb(0)	1 М NH <sub>3</sub> + 1 М NH <sub>4</sub> Cl	-0,67
	Pb(0)	0,1 М KSCN	-0,39
	Pb(0)	1 М KCN	-0,72
	Pb(0)	2 М NaOH	-0,79
	Pb(0)	10 М NaOH	-0,83
	Pb(0)	7,3 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0,53
	Pb(0)	0,1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0,69
	Pb(0)	1 М K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 7 – 10	-0,58
	Pb(0)	0,1 М NH <sub>3</sub> + 0,1 М цитрат аммония	-0,53
	Pb(0)	0,1 М NH <sub>3</sub> + 0,1 М тартрат аммония	-0,54
Селен			
Se(IV)	Se(0)	0,1 М NH <sub>4</sub> Cl + 0,1 М NH <sub>4</sub> OH	-1,6
	Se(II)	1 М NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>4</sub> OH, pH 10	-1,53
	Se(II)	1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH 6,2	-0,81
	Se(Hg)	1 М HCl	-0,101
	Se(Hg)	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,305
Серебро			
Ag(I)	Ag(0)	3 М KCl, pH 3	+0,13
Скандий			
Sc(III)	Sc(0)	0,1 М LiCl	-1,80
	Sc(0)	0,1 М KCl	-1,80
	Sc(0)	0,1 М BaCl <sub>2</sub>	-1,80
Сурьма			
Sb(III)	Sb(0)	1 М HCl	-0,22
	Sb(0)	1 М HNO <sub>3</sub>	-0,30
	Sb(0)	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,32
	Sb(0)	5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,20
	Sb(0)	7,3 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0,20
	Sb(0)	0,1 М HF + 0,1 М NH <sub>4</sub> F	-0,65
	Sb(0)	1 М KCN	-1,11
	Sb(0)	1 М KOH	-1,15
	Sb(0)	0,1 М NH <sub>3</sub> + 0,1 М цитрат аммония	-0,972
	Sb(0)	0,25 М Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 3 – 4	-0,51
Таллий			
Tl(I)	Tl(0)	1 М NaClO <sub>4</sub>	-0,466
	Tl(0)	1 М NaNO <sub>3</sub>	-0,462

	Tl(0)	1 M KCl	-0,459
	Tl(0)	1 M KCN	-0,426
	Tl(0)	0,1 M ЭДТА, pH 4,1	-0,495
<b>Тантал</b>			
<b>Ta(V)</b>	Ta(?)	0.86 M HCl	-1,16
	Ta(?)	0,05 M HF + NaF	-0,95
	Ta(?)	1,5 M K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 4,2	-1,47
	Ta(?)	0,1 M K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , pH 5,0	-1,56
	Ta(?)	0,1 M ЭДТА + 0,33 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,20
<b>Теллур</b>			
<b>Te(IV)</b>	Te(2-)	0,1 M NaOH	-1,66
	Te(2-)	1 M NaOH	-1,58
	Te(?)	0,5 M NaF, pH 4,4	-1,26
	Te(2-)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH 9,1	-1,40
	Te(2-)	0,1 M NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>4</sub> OH, pH 6,2	-1,17
	Te(2-)	0,1 M NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>4</sub> OH, pH 9,2	-1,34
<b>Тербий</b>			
<b>Tb(III)</b>	Tb(0)	0,1 M LiCl	-1,85
	Tb(0)	0,1 M KCl	-1,85
<b>Титан</b>			
<b>Ti(IV)</b>	Ti(III)	0,01 – 0,1 M HCl	-0,81
	Ti(III)	CaCl <sub>2</sub> насыщ.	-0,11
	Ti(III)	0,065 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,786
	Ti(III)	0,2 M HCOOH	-0,8
	Ti(III)	0,2 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 1,2	-0,30
	Ti(III)	0,4 M цитрат К, pH 0	-0,28
	Ti(III)	0,4 M цитрат К, pH 11,5	-1,49
	Ti(III)	0,4 M тартрат Na, pH 3,9	-1,30
	Ti(III)	0,4 M тартрат Na, pH 11,8	-1,65
<b>Торий</b>			
<b>Th(IV)</b>	Th(III)	0,1 M KCl	-1,95
<b>Уран</b>			
<b>U(VI)</b>	U(V)	0,05 M HClO <sub>4</sub>	-0,18
	U(III)	0,05 M HClO <sub>4</sub>	-0,89
	U(V)	0,5 M HCl	-0,20
	U(III)	0,5 M HCl	-0,92
	U(V)	0,95 KCl + 0,05 M HCl	-0,188
	U(III)	0,95 KCl + 0,05 M HCl	-0,85
	U(V)	0,1 M KCl + 0,1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-1,0
	U(V)	0,4 M CH <sub>3</sub> COOH	-0,15
<b>Хром</b>			
<b>Cr(III)</b>	Cr(0)	1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,63
	Cr(0)	1 M HCl	-1,26
	Cr(0)	01, M KCl	-1,50
	Cr(0)	1 M NH <sub>4</sub> OH + 1 M NH <sub>4</sub> Cl	-1,42

Церий			
<b>Ce(IV)</b>	Ce(III)	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,85
Цинк			
<b>Zn(II)</b>	Zn(0)	1 М HClO <sub>4</sub>	-1,02
	Zn(0)	0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,048
	Zn(0)	1 М KNO <sub>3</sub>	-1,12
	Zn(0)	1 М CH <sub>3</sub> COONa, pH 4,7	-1,04
	Zn(0)	0,5 М NaF, pH 4 – 6	-1,14
	Zn(0)	1 М NaOH	-1,49
	Zn(0)	4 М NaOH	-1,55
	Zn(0)	1 М KSCN	-1,043
	Zn(0)	0,15 М цитрат К, pH <3	-1,06
	Zn(0)	0,15 М цитрат К, pH >7	-1,42
	Zn(0)	1 М NH <sub>3</sub> + 0,2 М NH <sub>4</sub> Cl	-1,33
Цирконий			
<b>Zr(IV)</b>	Zr(0)	0,1 М KCl, pH 3	-1,65

\*значения E<sub>1/2</sub> приведены в соответствии с данными [221]

\*\*волна сливается с анодной волной поляризации ртути

Потенциалы максимумов катодных токов металлокатионов в смешанных минерально-органических растворителях (нас.к.э., 25±0,1 °С)\*

<i>Металло- катион</i>	<i>Продукт реакции</i>	<i>Фоновый электролит</i>	<i>Рабочий электрод</i>	<i>E<sub>к,мах</sub>, В</i>
1	2	3	4	5
<b>Ванадий</b>				
V(4+)	V(2+)	2,5 М ДМФ + 2,5 М ДМС + 3,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-1,05 (дон. Hg)
<b>Висмут</b>				
Bi(3+)	Bi(0)	6 М ДМФ + 0,1 М HAc + 0,1 М NaAc, pH 4,7	РКЭ	-0,22
Bi(3+)	Bi(0)	6 М ДМС + 0,1 М HAc + 0,1 М NaAc, pH 4,7	РКЭ	-0,24
<b>Вольфрам</b>				
W(6+)	W(5+)	6,7 М ДМФ + 7,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,98
W(6+)	W(5+)	5,6 М ДМС + 7,4 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,73
W(6+)	W(5+)	0,4 М ЭГ + 10 М HCl + 2 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,61
W(6+)	W(5+)	0,2 М EtOH + 0,005 М тиюоксин + 8М HCl + 2 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,61
<b>Галлий</b>				
Ga(3+)	Ga(0)	4,5 ДМФ + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 4	РКЭ	-1,82
Ga(3+)	Ga(0)	4,5 ДМС + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 4	РКЭ	-1,32
<b>Гадолиний</b>				
Gd(3+)	Gd(2+)	0,1 М ДМФ + 0,5 М NaF, pH 5,5	РПЭ	-2,27
<b>Гафний</b>				
Hf(4+)	Hf(0)	5 М ДМФ + 0,1 М LiCl, pH 3	РКЭ	-1,37
Hf(4+)	Hf(0)	5 М ДМС + 0,1 М LiCl, pH 3	РКЭ	-1,48
<b>Германий</b>				
Ge(4+)	Ge(0)	4 М ДМФ + 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl	РКЭ	-1,17
Ge(4+)	Ge(0)	4 М ДМС + 0,1 М NH <sub>4</sub> Cl	РКЭ	-1,28
<b>Диспрозий</b>				
Dy(3+)	Dy(2+)	0,1 М ДМФ + 0,5 М NaF, pH 6	РПЭ	-1,58
<b>Европий</b>				
Eu(3+)	Eu(0)	2,5 М ДМС + 0,25 М LiCl, pH 3	РКЭ	-0,92
<b>Железо</b>				
Fe(2+)	Fe(0)	3 М ДМФ + 1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 3	РКЭ	-1,32
Fe(2+)	Fe(0)	3 М ДМС + 1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 3	РКЭ	-1,35
<b>Индий</b>				
In(3+)	In(0)	4,3 ДМФ + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 4	РКЭ	-1,32
In(3+)	In(0)	4,5 ДМС + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 4	РКЭ	-0,93
In(3+)	In(0)	5 М ДМФ + 2 М ДМС + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 4	РКЭ	-1,15

<b>Иттрий</b>				
$Y(3+)$	$Y(0)$	3,4 М ДМФ + 7,6 М ДМС + 1 М LiClO <sub>4</sub>	РКЭ	-1,45 (дон. Hg)
<b>Кадмий</b>				
$Cd(2+)$	$Cd(0)$	1,5 М ДМС + 0,1 М HCl	РКЭ	-0,58
$Cd(2+)$	$Cd(0)$	2,2 М ДМФ + 1,5 М ДМС + 0,1 М HCl	РКЭ	-0,62
<b>Кобальт</b>				
$Co(2+)$	$Co(0)$	4 М ДМФ + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 0,2	РКЭ	-1,18
$Co(2+)$	$Co(0)$	4 М ДМС + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 0,2	РКЭ	-1,20
$Co(2+)$	$Co(0)$	4 М ДМФ + 1 М KCl, pH 0,2	РКЭ	-1,22
$Co(2+)$	$Co(0)$	4 М ДМС + 1 М KCl, pH 0,2	РКЭ	-1,24
<b>Марганец</b>				
$Mn(2+)$	$Mn(0)$	4 М ДМФ + 1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 3	РКЭ	-1,45
$Mn(2+)$	$Mn(0)$	4 М ДМС + 1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 3	РКЭ	-1,47
<b>Медь</b>				
$Cu(2+)$	$Cu(0)$	3 М ДМС + 0,1 М HCl	РКЭ	-0,15
<b>Молибден</b>				
$Mo(6+)$	$Mo(4+)$	4 М ДМС + 0,1 М (HAc + NaAc), pH 4,2	РКЭ	-0,86
$Mo(6+)$	$Mo(4+)$	5,6 М ДМС + 5,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,46
$Mo(6+)$	$Mo(4+)$	1 М ДМС + 10 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,71 (дон. Hg)
$Mo(6+)$	$Mo(4+)$	6,7 М ДМФ + 7,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,58
<b>Неодим</b>				
$Nd(3+)$	$Nd(0)$	0,6 М ДМС + 1 М LiCl, pH 2,5	РПЭ	-2,62
<b>Никель</b>				
$Ni(2+)$	$Ni(0)$	4 М ДМФ + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 0,2	РКЭ	-0,98
$Ni(2+)$	$Ni(0)$	4 М ДМС + 0,1 М NaClO <sub>4</sub> , pH 0,2	РКЭ	-1,02
$Ni(2+)$	$Ni(0)$	4 М ДМФ + 1 М KCl, pH 0,2	РКЭ	-1,08
$Ni(2+)$	$Ni(0)$	4 М ДМС + 1 М KCl, pH 0,2	РКЭ	-1,12
<b>Ниобий</b>				
$Nb(5+)$	$Nb(4+)$	1 М ДМС + 10 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-1,40 (дон. Hg)
<b>Олово</b>				
$Sn(2+)$	$Sn(0)$	4 М ДМФ + 1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,46
$Sn(2+)$	$Sn(0)$	4 М ДМС + 1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,49
<b>Палладий</b>				
$Pd(2+)$	$Pd(0)$	2,5 М ДМС + 0,2 М LiClO <sub>4</sub> (в ацетилацетоне)	РКЭ	-0,82
$Pd(2+)$	$Pd(0)$	0,1 М Py + 1 М KCl	РКЭ	-0,20

<b>Платина</b>				
<i>Pt(4+)</i>	<i>Pt(2+)</i>	5 М ДМФ + 0,01 М ЭДА + 0,2 М KNO <sub>3</sub>	РКЭ	-0,49
<i>Pt(4+)</i>	<i>Pt(2+)</i>	5 М ДМС + 0,01 М ЭДА + 0,2 М KNO <sub>3</sub>	РКЭ	-0,51
<b>Празеодим</b>				
<i>Pr(3+)</i>	<i>Pr(0)</i>	2,5 М ДМС + 0,25 М LiCl, pH 3	РКЭ	-1,76
<b>Свинец</b>				
<i>Pb(2+)</i>	<i>Pb(0)</i>	5 М ДМФ + 0,1М KCl, pH 2	РКЭ	-0,44
<i>Pb(2+)</i>	<i>Pb(0)</i>	5 М ДМС + 0,1М KCl, pH 2	РКЭ	-0,47
<b>Селен</b>				
<i>Se(4+)</i>	<i>Se(0)</i>	4,5 М ДМФ + 3,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,87
<i>Se(4+)</i>	<i>Se(0)</i>	4,5 М ДМС + 3,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,81
<b>Скандий</b>				
<i>Sc(3+)</i>	<i>Sc(0)</i>	3,4 М ДМФ + 7,6 М ДМС + 1 М LiClO <sub>4</sub>	РКЭ	-1,50 (дон. Hg)
<b>Сурьма</b>				
<i>Sb(3+)</i>	<i>Sb(0)</i>	4 М ДМФ + 0,1 М KNO <sub>3</sub> , pH 1	РКЭ	-0,32
<i>Sb(3+)</i>	<i>Sb(0)</i>	4 М ДМС + 0,1 М KNO <sub>3</sub> , pH 1	РКЭ	-0,36
<b>Таллий</b>				
<i>Tl(1+)</i>	<i>Tl(0)</i>	5 М ДМФ + 0,1 М NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,45
<i>Tl(1+)</i>	<i>Tl(0)</i>	5 М ДМС + 0,1 М NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,46
<b>Тантал</b>				
<i>Ta(5+)</i>	<i>Ta(4+)</i>	6 М ДМФ + 1 М HCl	РКЭ	-1,08
<i>Ta(5+)</i>	<i>Ta(4+)</i>	6 М ДМС + 1 М HCl	РКЭ	-1,12
<b>Теллур</b>				
<i>Te(4+)</i>	<i>Te(0)</i>	4,5 М ДМФ + 3,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-1,23
<i>Te(4+)</i>	<i>Te(0)</i>	4,5 М ДМС + 3,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-1,22
<b>Тербий</b>				
<i>Tb(3+)</i>	<i>Tb(2+)</i>	0,1 М ДМФ + 0,5 М NaF, pH 6	РКЭ	-1,37
<b>Титан</b>				
<i>Ti(4+)</i>	<i>Ti(3+)</i>	1 М ДМС + 10 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	-0,22 (дон. Hg)
<b>Торий</b>				
<i>Th(4+)</i>	<i>Th(3+)</i>	6 М ДМС + 0,2 М LiCl + 0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 3,5	РКЭ	-1,47 (дон. Hg)
<b>Уран</b>				
<i>U(6+)</i>	<i>U(5+)</i>	3 М ДМФ + 0,1 М HAc + 0,1 М NaAc, pH 4,7	РПЭ	-0,80
<i>U(6+)</i>	<i>U(5+)</i>	3 М ДМС + 0,1 М HAc + 0,1 М NaAc, pH 4,7	РПЭ	-0,75
<i>U(6+)</i>	<i>U(5+)</i>	3 М ДМФ + 0,1 М H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,1 М Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , pH 4,7	РПЭ	-1,30
<i>U(6+)</i>	<i>U(5+)</i>	3 М ДМС + 0,1 М H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,1 М Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , pH 4,7	РПЭ	-1,20



$U(6+)$	$U(5+)$	3 М ДМФ + 0,1 М $H_5C_2NO_2$ + 0,1 М $HCl$ + 0,1 М $NaCl$	РПЭ	-1,10
$U(6+)$	$U(5+)$	3 М ДМС + 0,1 М $H_5C_2NO_2$ + 0,1 М $HCl$ + 0,1 М $NaCl$	РПЭ	-1,00
$U(6+)$	$U(5+)$	0,25 М $Pu$ + 0,1 М $H_2SO_4$	РКЭ	-0,24
<b>Хром</b>				
$Cr(3+)$	$Cr(2+)$	4 М ДМФ + 1 М $HCl$	РКЭ	-0,88
$Cr(3+)$	$Cr(2+)$	4 М ДМС + 1 М $HCl$	РКЭ	-0,90
$Cr(2+)$	$Cr(0)$	4 М ДМФ + 1 М $HCl$	РКЭ	-1,04
$Cr(2+)$	$Cr(0)$	4 М ДМС + 1 М $HCl$	РКЭ	-1,08
<b>Церий</b>				
$Ce(3+)$	$Ce(0)$	2,5 М ДМС + 0,25 М $LiCl$ , pH 3	РКЭ	-1.60
<b>Цинк</b>				
$Zn(2+)$	$Zn(0)$	5 М ДМФ + 0,05 М $HClO_4$	РКЭ	-1,02
$Zn(2+)$	$Zn(0)$	5 М ДМС + 0,05 М $HClO_4$	РКЭ	-1,08
$Zn(2+)$	$Zn(0)$	4 М ДМФ + 1 М $KCl$ , pH 2	РКЭ	-1,05
$Zn(2+)$	$Zn(0)$	4 М ДМС + 1 М $KCl$ , pH 2	РКЭ	-1,12
<b>Цирконий</b>				
$Zr(4+)$	$Zr(0)$	5 М ДМФ + 0,1 М $LiCl$ , pH 3	РКЭ	-1,45
$Zr(4+)$	$Zr(0)$	5 М ДМС + 0,1 М $LiCl$ , pH 3	РКЭ	-1,54

\*в таблице приведены данные, полученные авторами

Кинетические параметры электровосстановления металлов из неводных сред  
( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )\*

Ион	Растворитель	Рабочий электрод	Фоновый электролит	$k_{sh}$ , см/с	$\alpha_k$	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /с
<b>Cu(2+)</b>	АН	Pt	ПТЭА	-	0,64	-	-
	ДМФ	Cu	LiClO <sub>4</sub>	-	-	1,47	-
	MeOH	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	1,75	-
	НАс	Cu	NaClO <sub>4</sub>	-	0,66	-	-
<b>Zn(2+)</b>	АЦ	Hg	NaClO <sub>4</sub>	-	-	1,5	-
	ДМС	Hg	KClO <sub>4</sub>	-	0,27	-	2,7
	ДМС	Hg	ПТБА	-	0,23	-	1,9
	ДМФ	Hg	LiClO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,66	-	3,5
	ТГФ	Hg	NaClO <sub>4</sub>	-	0,29	4,4	-
<b>Cd(2+)</b>	АН	Hg	NaClO <sub>4</sub>	$1,9 \cdot 10^{-1}$	0,15	-	-
	ДМФ	Hg	NaClO <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,24	-	-
	ДМФ	Hg	LiClO <sub>4</sub>	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,24	-	-
	НМ	Hg	ПТЭА	-	-	-	9,3
	MeOH	Hg	NaClO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,27	-	-
<b>Tl(1+)</b>	НМ	Hg	ПТЭА	-	-	-	9,0
<b>Pb(2+)</b>	ДМС	Hg	KClO <sub>4</sub>	-	-	-	1,4
	ДМС	Hg	ПТБА	-	-	-	1,5
<b>Th(4+)</b>	ДМС	Hg	LiCl	0,87	-	-	0,27
<b>Cr(3+)</b>	ДМС	Hg	KClO <sub>4</sub>	-	-	-	0,96
<b>Mn(2+)</b>	АН	Hg	NaClO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,55	-	-
	Д	Hg	NaClO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
	ДМС	Hg	NaClO <sub>4</sub>	-	-	4,0	-
	ДМФ	Hg	NaClO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,51	-	9,2
	НМ	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,0
<b>Co(2+)</b>	АН	Hg	NaClO <sub>4</sub>	-	0,66	-	3,0
	ДМС	Hg	KClO <sub>4</sub>	-	0,21	-	-
	ДМФ	Hg	NaClO <sub>4</sub>	-	0,70	-	5,2
	НМ	Hg	ПТЭА	-	-	-	8,2
<b>Ni(2+)</b>	ДМФ	Hg	NaClO <sub>4</sub>	0,56	-	-	1,05
	НМ	Hg	ПТЭА	-	-	-	10,6
<b>Ce(3+)</b>	ДМА	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,96
<b>Pr(3+)</b>	ДМА	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,44
<b>Nd(3+)</b>	ДМА	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,21

<b>Eu(3+)</b>	ДМА	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,9
	ДМФ	Hg	ПТПА	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,74	-	2,5
	ДМФ	Hg	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,65	-	3,6
	ДМФ	Hg	NaClO <sub>4</sub>	-	-	-	1,3
<b>Gd(3+)</b>	ДМА	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,53
<b>Tb(3+)</b>	ДМА	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,49
<b>Dy(3+)</b>	ДМА	Hg	ПТЭА	-	-	-	2,13

\*значения приведены в соответствии с данными [2]

## Кинетические параметры электровосстановления металлов из водных сред\*

Электродная реакция	Электролит	Электрод	$t, ^\circ\text{C}$	$k_{sh}, \text{см/с}$	$i_0, \text{мА/см}^2$	$\alpha_k$
<b>Ванадий</b>						
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	1 М $\text{NaClO}_4$ + 0,02 М $\text{HClO}_4$	РКЭ	25	$4,69 \cdot 10^{-3}$	-	0,51
	0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	РВЭ	25	$1,45 \cdot 10^{-3}$	-	0,48
<b>Висмут</b>						
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{Hg})$	2 М $\text{HClO}_4$	$\text{Bi}(\text{Hg})$	20	-	1,52	0,58
	0,5 М $\text{HNO}_3$	$\text{Bi}(\text{Hg})$	25	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	-	0,54
<b>Галлий</b>						
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$	6 М $\text{NaClO}_4$ + 0,1 М $\text{NaCNS}$	РКЭ	30	$2,65 \cdot 10^{-2}$	-	0,25
<b>Европий</b>						
$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	1 М $\text{KCl}$	РКЭ	25	$0,345 \cdot 10^{-3}$	-	0,41
	1 М $\text{KI}$	РКЭ	25	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-	-
	1 М $\text{KCNS}$	РКЭ	25	$3 \cdot 10^{-2}$	-	-
<b>Железо</b>						
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,1 М $\text{HClO}_4$	Pt	25	$7,6 \cdot 10^{-3}$	-	0,63
	0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Pt	25	$3,3 \cdot 10^{-2}$	-	0,58
	1 М $\text{HCl}$	C(гр)	21	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-	0,59
<b>Индий</b>						
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{Hg})$	3 М $\text{NaClO}_4$ , pH 2,5	РКЭ	20	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-	0,36
<b>Кадмий</b>						
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$	0,5 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	РКЭ	20	$4,2 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,45
	1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 3	РКЭ	23	$3,8 \cdot 10^{-5}$	-	0,23
	0,5 М $\text{HCl}$	РКЭ	24	$5,0 \cdot 10^{-2}$	-	-
<b>Кобальт</b>						
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	1 М $\text{KCl}$	РКЭ	30	$2 \cdot 10^{-10}$	-	0,38
<b>Марганец</b>						
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{Hg})$	1 М $\text{NaClO}_4$	РКЭ	30	$5,4 \cdot 10^{-4}$	-	0,66
	1 М $\text{NaCl}$	РКЭ	40	$1,8 \cdot 10^{-3}$	-	0,45
	1 М $\text{NaBr}$	РКЭ	30	$6,5 \cdot 10^{-4}$	-	0,66
	1 М $\text{NH}_4\text{Cl}$	Pt	40	-	6,0	0,50
<b>Медь</b>						
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Hg})$	1 М $\text{KNO}_3$	РКЭ	25	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-	0,53

Молибден						
$\text{Mo}^{6+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{5+}$	2 М HCl	Pt	25	-	0,05	-
	8 М HCl	Pt	25	-	0,2	-
$\text{Mo}^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+}$	2 М HCl	Pt	25	-	2,8	-
Никель						
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	25	-	-	0,37
	0,1 М HCl	РКЭ	25	-	-	0,37
Олово						
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn(Hg)}$	1 М HClO <sub>4</sub>	РКЭ	20	10 <sup>-2</sup>	-	0,46
Платина						
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	1 М NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	25	6,5 · 10 <sup>-6</sup>	-	0,33
$[\text{Pt(NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + 2\text{NH}_3 + 2\text{Cl}^-$	1 М NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	25	5,3 · 10 <sup>-4</sup>	-	0,12
Свинец						
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	1 М HClO <sub>4</sub>	РКЭ	23	-	2,0	0,63
	1 М KF	РКЭ	22	-	-	0,50
Серебро						
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,02 М KCN + KCl	Ag	24	-	4,5	0,44
Сурьма						
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РКЭ	25	-	0,01	0,51
Таллий						
$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}$	1 М HClO <sub>4</sub>	РКЭ	25	-	-	0,52
	7,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pt	25	-	2,5	0,33
Теллур						
$\text{Te}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Te}$	4,5 М HClO <sub>4</sub>	РКЭ	30	-	3,5	0,5
Титан						
$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0,2 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,04 KClO <sub>3</sub>	РКЭ	25	4,6 · 10 <sup>-2</sup>	-	0,35
Уран						
$\text{U}^{6+} + e^- \rightleftharpoons \text{U}^{5+}$	0,5 М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0,5 М NaHCO <sub>3</sub>	РКЭ	22	-	-	0,45
Хром						
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	0,5 М KCl	РКЭ	25	8,5 · 10 <sup>-6</sup>	-	0,57
	0,5 М NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	25	8,1 · 10 <sup>-6</sup>	-	0,60
Церий						
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pt	25	-	1,5	0,5
Цинк						
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn(Hg)}$	2 М NaClO <sub>4</sub>	РКЭ	25	2,48 · 10 <sup>-3</sup>	-	0,31
	1 М KNO <sub>3</sub>	РКЭ	25	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	-	0,35
	1 М KCl	РКЭ	25	5,05 · 10 <sup>-3</sup>	-	0,30

\*значения приведены в соответствии с данными [221]

Состав и устойчивость комплексных сольватов металлов, преобладающих в растворе ( $C_s$ ) и разряжающихся на электроде ( $C_e$ ) в смешанных минерально-органических фоновых электролитах ( $t = 25 \pm 0,1$  °C)\*

Ион	Фоновый электролит	$C_s$	$C_e$	$pK_y^s$
<b>Висмут</b>				
$Bi^{3+}$	6 М ДМФ + 0,1 М НАс + 0,1 М NaAc, pH 4,7	$(bf)[Bi(C_3H_7NO)_3]^{3+}$	$(bf)[Bi(C_3H_7NO)]^{3+}$	1,14
	6 М ДМС + 0,1 М НАс + 0,1 М NaAc, pH 4,7	$(bf)[Bi(C_2H_6SO)_3]^{3+}$	$(bf)[Bi(C_2H_6SO)_2]^{3+}$	1,16
<b>Вольфрам</b>				
$WO_2^{2+}$	6,7 М ДМФ + 7,2 М $H_2SO_4$	$[WO_2(C_3H_7NO)_2(SO_4)_2]^{2-}$	$[WO_2(C_3H_7NO)_2(SO_4)]^0$	-
	5,6 М ДМС + 7,4 М $H_2SO_4$	$[WO_2(C_2H_6SO)_2(SO_4)_2]^{2-}$	$[WO_2(C_2H_6SO)_2(SO_4)]^0$	-
<b>Галлий</b>				
$Ga^{3+}$	4,5 ДМФ + 0,1 М $NaClO_4$ , pH4	$[Ga(C_3H_7NO)_6]^{3+}$	$[Ga(C_3H_7NO)]^{3+}$	1,48
	4,5 ДМС + 0,1 М $NaClO_4$ , pH4	$[Ga(C_2H_6SO)_5]^{3+}$	$[Ga(C_2H_6SO)]^{3+}$	1,68
<b>Гадолиний</b>				
$Gd^{3+}$	0,1 М ДМФ + 0,5 М NaF, pH 5,5	$[Gd(C_3H_7NO)_3F_4]^-$	$[Gd(C_3H_7NO)_2F_2]^+$	-
<b>Гафний</b>				
$HfO^{2+}$	5 М ДМФ + 0,1 М LiCl, pH 3	$[HfO(C_3H_7NO)_2Cl_2]^0$	$[HfO(C_3H_7NO)Cl]^+$	-
	5 М ДМС + 0,1 М LiCl, pH 3	$[ZrO(C_2H_6SO)_2Cl_2]^0$	$[ZrO(C_2H_6SO)Cl]^+$	-
<b>Германий</b>				
$Ge^{4+}$	4 М ДМФ + 0,1 М $NH_4Cl$	$[Ge(C_3H_7NO)_2Cl_4]^0$	$[Ge(C_3H_7NO)Cl]^{3+}$	1,31
	4 М ДМС + 0,1 М $NH_4Cl$	$[Ge(C_2H_6SO)_2Cl_4]^0$	$[Ge(C_2H_6SO)Cl]^{3+}$	1,40
<b>Диспрозий</b>				
$Dy^{3+}$	0,1 М ДМФ + 0,5 М NaF, pH 6	$[Dy(C_3H_7NO)_3F_3]^0$	$[Dy(C_3H_7NO)_2F_2]^+$	-
<b>Европий</b>				
$Eu^{3+}$	2,5 М ДМС + 0,25 М LiCl, pH 3	$[Eu(C_2H_6SO)_3Cl_3]$	$[Eu(C_2H_6SO)_2Cl]^{2+}$	1,62

<b>Железо</b>				
$\text{Fe}^{2+}$	3 М ДМФ + 1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 3	$[\text{FeOH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]^+$	$[\text{FeOH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^+$	-
	3 М ДМС + 1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 3	$[\text{FeOH}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3]^+$	$[\text{FeOH}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^+$	-
<b>Индий</b>				
$\text{In}^{3+}$	4,3 ДМФ +0,1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 4	$[\text{In}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]^{3+}$	$[\text{In}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^{3+}$	2,65
	4,5 ДМС +0,1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 4	$[\text{In}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3]^{3+}$	$[\text{In}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2]^{3+}$	2,76
<b>Иттрий</b>				
$\text{Y}^{3+}$	3,4 М ДМФ +7,6 М ДМС + 1 М $\text{LiClO}_4$	$[\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4]^{3+}$	$[\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2]^{3+}$	-
<b>Кадмий</b>				
$\text{Cd}^{2+}$	1,5 М ДМС + 0,1М $\text{HCl}$	$[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{CdCl}]^+$	1,82
	2,2 М ДМФ +1,5 М ДМС +0,1 М $\text{HCl}$	$[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\text{Cl}_2]^0$	$[\text{CdCl}]^+$	-
<b>Кобальт</b>				
$\text{Co}^{2+}$	4 М ДМФ +0,1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 0,2	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_4]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]^{2+}$	1,82
	4 М ДМС +0,1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 0,2	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2]^{2+}$	1,85
	4 М ДМФ + 1 М $\text{KCl}$ , pH 0,2	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\text{Cl}_2]^0$	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\text{Cl}]^+$	1,94
	4 М ДМС + 1 М $\text{KCl}$ , pH 0,2	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2\text{Cl}_2]^0$	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})\text{Cl}]^+$	1,98
<b>Марганец</b>				
$\text{Mn}^{2+}$	4 М ДМФ + 1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 3	$[\text{MnOH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]^+$	$[\text{MnOH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^+$	-
	4 М ДМС + 1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 3	$[\text{MnOH}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3]^+$	$[\text{MnOH}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^+$	-
<b>Медь</b>				
$\text{Cu}^{2+}$	3 М ДМС + 0,1М $\text{HCl}$	$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2\text{Cl}_2]^0$	$[\text{CuCl}]^+$	1,74
<b>Молибден</b>				
$\text{MoO}_2^{2+}$	4 М ДМС + 0,1 М ( $\text{HAc}$ + $\text{NaAc}$ ) pH 4.2	$[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6]^{2+}$	$[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{2+}$	1,30
	5,6 М ДМС + 5,2 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	$[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})(\text{SO}_4)]^0$	-
	6,7 М ДМФ + 7,2 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{MoO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	$[\text{MoO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{SO}_4)]^0$	-

<b>Никель</b>				
$\text{Ni}^{2+}$	4 М ДМФ + 0,1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 0,2	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]^{2+}$	1,63
	4 М ДМС + 0,1 М $\text{NaClO}_4$ , pH 0,2	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2]^{2+}$	1,70
	4 М ДМФ + 1 М KCl, pH 0,2	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\text{Cl}_2]^0$	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\text{Cl}]^+$	1,72
	4 М ДМС + 1 М KCl, pH 0,2	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2\text{Cl}_2]^0$	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2\text{Cl}_2]^+$	1,81
<b>Олово</b>				
$\text{Sn}^{2+}$	4 М ДМФ + 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_4\text{SO}_4]^0$	$[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\text{SO}_4]^0$	1,52
	4 М ДМС + 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4\text{SO}_4]^0$	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})\text{SO}_4]^0$	1,65
<b>Палладий</b>				
$\text{Pd}^{2+}$	2,5 М ДМС + 0,2 М $\text{LiClO}_4$ (в <i>acac</i> )	<i>acac</i> $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4]^{2+}$	<i>acac</i> $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{2+}$	2,73
	0,1 М Py + 1 М KCl	$[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$	$[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2+}$	-
<b>Празеодим</b>				
$\text{Pr}^{3+}$	2,5 М ДМС + 0,25 М LiCl, pH 3	$[\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3\text{Cl}_3]^0$	$[\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2\text{Cl}_2]^+$	1,51
<b>Свинец</b>				
$\text{Pb}^{2+}$	5 М ДМФ + 0,1 М KCl, pH 2	$[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_4\text{Cl}_2]^0$	$[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})\text{Cl}]^+$	1,68
	5 М ДМС + 0,1 М KCl, pH 2	$[\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_4\text{Cl}_2]^0$	$[\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\text{Cl}]^+$	1,73
<b>Селен</b>				
$\text{Se}^{4+}$	4,5 М ДМФ + 3,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Se}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2(\text{SO}_4)_2]^0$	$[\text{Se}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{SO}_4)]^{2+}$	-
	4,5 М ДМС + 3,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3\text{SO}_4]^{2+}$	$[\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})\text{SO}_4]^{2+}$	-
<b>Скандий</b>				
$\text{Sc}^{3+}$	3,4 М ДМФ + 7,6 М ДМС + 1 М $\text{LiClO}_4$	$[\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_4]^{3+}$	$[\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2]^{3+}$	-



<b>Сурьма</b>				
$\text{Sb}^{3+}$	4 М ДМФ + 0,1 М $\text{KNO}_3$ , pH 1	$[\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_6]^{3+}$	$[\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^{3+}$	1,33
	4 М ДМС + 0,1 М $\text{KNO}_3$ , pH 1	$[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6]^{3+}$	$[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{3+}$	2,05
<b>Таллий</b>				
$\text{Tl}^+$	4 М ДМФ + 0,1 М $\text{KNO}_3$ , pH 1	$[\text{Tl}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]^+$	$[\text{Tl}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^+$	0,18
	5 М ДМС + 0,1 М $\text{NaClO}_4$	$[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3]^+$	$[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^+$	0,21
<b>Тантал</b>				
$\text{Ta}^{5+}$	6 М ДМФ +1 М $\text{HCl}$	$[\text{Ta}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]^{5+}$	$[\text{Ta}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^{5+}$	-
	6 М ДМС +1 М $\text{HCl}$	$[\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_3]^{5+}$	$[\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{5+}$	-
<b>Теллур</b>				
$\text{Te}^{4+}$	4,5 М ДМФ + 3,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2(\text{SO}_4)_2]^0$	$[\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^{4+}$	-
	4,5 М ДМС + 3,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2(\text{SO}_4)_2]^0$	$[\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{4+}$	-
<b>Тербий</b>				
$\text{Tb}^{3+}$	0,1 М ДМФ + 0,5 М $\text{NaF}$ , pH 6	$[\text{Tb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3\text{F}_3]^0$	$[\text{Tb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\text{F}_2]^+$	-
<b>Торий</b>				
$\text{Th}^{4+}$	6 М ДМС + 0,2 М $\text{LiCl}$ + 0,5 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3,5	$[\text{Th}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_2(\text{SO}_4)_2]^0$	$[\text{Th}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})(\text{SO}_4)]^{2+}$	-
<b>Уран</b>				
$\text{UO}_2^{2+}$	3 М ДМФ + 0,1 М $\text{HAc}$ + 0,1 М $\text{NaAc}$ , pH 4,7	$(\text{bf})[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^{2+}$	$(\text{bf})\text{UO}_2^{2+}$	2,99
	3 М ДМС + 0,1 М $\text{HAc}$ + 0,1 М $\text{NaAc}$ , pH 4,7	$(\text{bf})[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{2+}$	$(\text{bf})\text{UO}_2^{2+}$	2,74
	3 М ДМФ + 0,1 М $\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pH 4,7	$(\text{bf})\text{UO}_2^{2+}$	$(\text{bf})[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^{2+}$	-
	3 М ДМС + 0,1 М $\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pH 4,7	$(\text{bf})\text{UO}_2^{2+}$	$(\text{bf})[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})]^{2+}$	-
	3 М ДМФ + 0,1 М $\text{H}_5\text{C}_2\text{NO}_2$	$(\text{bf})\text{UO}_2^{2+}$	$(\text{bf})[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]^{2+}$	-

	+ 0,1 М HCl + 0,1 М NaCl			
	3 М ДМФ + 0,1 М H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + 0,1 М HCl + 0,1 М NaCl	(bf)UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	(bf)[UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO)] <sup>2+</sup>	-
	0,25 М Py + 0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[UO <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-
<b>Хром</b>				
Cr <sup>3+</sup>	4 М ДМФ + 1 М HCl	[Cr(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	[Cr(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)Cl] <sup>2+</sup>	2,18
	4 М ДМС + 1 М HCl	[Cr(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	[Cr(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO)Cl] <sup>2+</sup>	2,21
Cr <sup>2+</sup>	4 М ДМФ + 1 М HCl	[Cr(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	[Cr(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)C <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-
	4 М ДМС + 1 М HCl	[Cr(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	[Cr(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO)Cl] <sup>+</sup>	-
<b>Церий</b>				
Ce <sup>3+</sup>	2,5 М ДМС + 0,25 М LiCl, pH 3	[Ce(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	[Ce(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1,46
<b>Цинк</b>				
Zn <sup>2+</sup>	5 М ДМФ + 0,05 М HClO <sub>4</sub>	[Zn(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	[Zn(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	1,16
	5 М ДМС + 0,05 М HClO <sub>4</sub>	[Zn(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	[Zn(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	1,21
	4 М ДМФ + 1 М KCl, pH 2	[Zn(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[Zn(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)Cl] <sup>2+</sup>	1,14
	4 М ДМС + 1 М KCl, pH 2	[Zn(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[Zn(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO)Cl] <sup>2+</sup>	1,18
<b>Цирконий</b>				
ZrO <sup>2+</sup>	5 М ДМФ + 0,1 М LiCl, pH 3	[ZrO(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	[ZrO(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)Cl] <sup>+</sup>	-
	5 М ДМС + 0,1 М LiCl, pH 3	[ZrO(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	[ZrO(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO)Cl] <sup>+</sup>	-

\* в таблице приведены данные, полученные авторами

Потенциалы анодного растворения ртутного капельного электрода  
в органических растворителях \*

<i>Растворитель</i>	<i>Фоновый электролит</i>	<i>E, В</i>	<i>Электрод сравнения</i>	<i>t, °C</i>
АН	0,1 М NaClO <sub>4</sub>	+0,6	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ПТЭА	+0,6	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ТЭАБ	-0,5	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ТБАИ	-0,6	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ПТЭА+1 мМ ОН <sup>-</sup>	-0,90	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ПТЭА+1 мМ I <sup>-</sup>	-0,45	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ПТЭА+1 мМ Br <sup>-</sup>	-0,35	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ПТЭА+1 мМ Cl <sup>-</sup>	-0,25	нас.к.э.	25
АН	0,1 М ПТЭА+1 мМ CNS <sup>-</sup>	-0,10	нас.к.э.	25
АЦ	0,1 М LiClO <sub>4</sub> +5 мМ НAc	+0,1	Ag 0,01 М AgClO <sub>4</sub> , 0,1М LiClO <sub>4</sub>	**
АЦ	0,1 М LiClO <sub>4</sub> +5 мМ LiAc	-0,3	Ag 0,01 М AgClO <sub>4</sub> , 0,1М LiClO <sub>4</sub>	**
АЦ	0,1 М ПТЭА	+0,68	нас.к.э.	25
ДМФ	0,1 М NaNO <sub>3</sub>	+2,48	NaHg(ТВ) NaClO <sub>4</sub> (ТВ)	25
ДМФ	0,1 М ПТЭА	+2,42	NaHg(ТВ) NaClO <sub>4</sub> (ТВ)	25
ДМФ	ПТЭА	+0,5	нас.к.э.	25
ДМФ	NaClO <sub>4</sub>	+0,5	нас.к.э.	25
ДМФ	0,1 М LiClO <sub>4</sub>	+0,4	нас.к.э.	20
ДМС	0,1 М NaClO <sub>4</sub>	+0,25	нас.к.э.	25
ДМС	0,1 М ПТЭА	+0,25	нас.к.э.	25
ДМС	KClO <sub>4</sub>	+0,20	нас.к.э.	**
ДМС	0,1 М KClO <sub>4</sub>	+0,30	нас.к.э.	25
ДМС	ПТБА	+0,31	нас.к.э.	**
ДМС	0,1 М ПТБА	+0,37	нас.к.э.	25
ДМС	0,1 М ТБАИ	-0,47	нас.к.э.	25
ДМС	0,1 М LiCl	-0,21	нас.к.э.	25
ДМС	0,1 М НТЭА	-0,20	нас.к.э.	**
ДМС	0,01 М NaNO <sub>3</sub>	+0,31	нас.к.э.	25
ДМС	0,1 М NaAc	-0,10	нас.к.э.	25
ДМС	0,1 М NaNO <sub>3</sub>	+0,25	нас.к.э.	25
НМ	0,1 М LiClO <sub>4</sub>	+1,15	Ag AgCl	25
НМ	0,1 М ПТЭА	+1,15	Ag AgCl	25
ТГФ	0,3 М LiClO <sub>4</sub>	0,00	Ag AgNO <sub>3</sub> (ТВ), 0,3 М LiClO <sub>4</sub>	**
ТГФ	0,3 М LiClO <sub>4</sub>	-0,4	Ag AgNO <sub>3</sub> (ТВ)	50
ПК	0,1 М ПТЭА	+0,5	нас.к.э.	**
ПН	0,05 М ПТЭА	+0,62	нас.к.э.	25

\*значения приведены в соответствии с данными [4]

\*\*без термостатирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетян, Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчес. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
2. Фиалков, Ю.Я. Электровыделение металлов из неводных растворов / Ю.Я. Фиалков, В.Ф. Грищенко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 240 с.
3. Фиалков, Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Манн, Ч. К. Электрохимические реакции в неводных системах / Ч.К. Манн, К.К. Барнес. – М.: Химия, 1974. – 480 с.
5. Butler, J.N. Electrochemistry in dimethylsulfoxide / J.N. Butler // J. Pure and Appl. Chem. – 1967. – V. 14, № 3. – P. 89-116.
6. Coetzee, J.F. Current trends in electrochemical studies of nonaqueous solutions / J.F. Coetzee // J. Pure and Appl. Chem. – 1986. – V. 58, № 8. – P. 1091-1104.
7. Kolthoff, I. M. Acid-base reactions in nonaqueous solvents / I.M. Kolthoff // Anal. Chem., Essays in memory of Anders Ringbom, ed. by E. Wanninen. – N-Y., 1977. – P. 1-21.
8. Крешков, А.П. Кислотно-основное титрование в неводных растворах / А.П. Крешков, Л.Н. Быкова, Н.А. Казарян. – М.: Химия, 1967. – 192 с.
9. Tremillon, B. Chemistry in Non-Aqueous Solvents / B. Tremillon. – Boston, 1974. 285 p.
10. Крешков, А.П. Аналитическая химия неводных растворов / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
11. Безуглый, В.Д. Титриметрические методы анализа неводных растворов / В.Д. Безуглый и др. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
12. Гордон, Дж. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Гордон. – М.: Мир, 1979. – 712 с.
13. Майрановский, С.Г. Полярография в органической химии / С.Г. Майрановский, Я.П. Страдынь, В.Д. Безуглый. – Л.: Химия, 1975. – 352 с.
14. Фиалков, Ю.Я. Физическая химия неводных растворов / Ю.Я. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю.А. Тарасенко. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.
15. Сонгина, О.А. Амперометрическое титрование / О.А. Сонгина, В.А. Захаров. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
16. Электрохимия металлов в неводных растворах. Сборник обзоров / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1974. – 440 с.
17. Будников, Г.К. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах / Г.К. Будников, Т.В. Троепольская, Н.А. Улахович. – М.: Наука, 1980. – 192 с.
18. Гутман, В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – М.: Мир, 1971. – 220 с.
19. Persson, I. Solvation and complex formation in strongly solvating solvents / I. Persson // J. Pure and Appl. Chem. – 1986. – V. 58, № 8. – P. 1153-1161.
20. Mann, C.K. Nonaqueous Solvents for Electrochemical Use in Electroanalytical Chemistry / C.K. Mann. – N-Y.: Marcel Dekker, 1968. – 314 p.
21. Бургер, К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / К. Бургер. – М.: Мир, 1984. – 256 с.
22. Денеш, И. Титрование в неводных средах / И. Денеш. – М.: Мир, 1971. – 415 с.
23. Татевский, В.М. Строение молекул / В.М. Татевский. М.: Химия, 1977. – 512 с.

24. Шахпаронов, М.И. Введение в современную теорию растворов / М.И. Шахпаронов. – М.: Высшая школа, 1976. – 296 с.
25. Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
26. Неводные растворители. Сборник статей / Под ред. Т. Ваддингтона. – М.: Химия, 1971. – 372 с.
27. Kurbatov, D.I. Polarographic determination of transit elements using new aqueous-organic background electrolytes / D.I. Kurbatov, A.V. Trubachev // American Laboratory. – 1989. – V.21, № 26. – P. 19-25.
28. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
29. Мищенко, К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. – Л.: Химия, 1976. – 320 с.
30. Самойлов, Л.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / Л.Я. Самойлов. – М.: АН СССР, 1957. – 182 с.
31. Карапетьянц, М.Х. Введение в теорию химических процессов / М.Х. Карапетьянц. – М.: Высшая школа, 1975. – 320 с.
32. Измайлов, Н.А. Растворы электролитов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1966. – 576 с.
33. Reichardt, C. Solvent effects in Organic Chemistry / C. Reichardt. – N.Y.: Verlag Chemie, 1974. – 355 p.
34. Koppel, I.A. Advances in Linear Free Energy Relationships / I.A. Koppel, V.A. Palm. – N.Y.: Plenum Press, 1972. – 208 p.
35. Макитра, Р.Г. Эквивалентность шкал электронодонорности (основности) / Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг // Реакционная способность органических соединений. – 1980. – Т. XVII, № 2(26). – С. 184-205.
36. Taft, R.W. Linear solvation energy relations / R.W. Taft, J.M. Abboud, M.J. Kamlet, M.H. Abraham // J. Solut. Chem. – 1985. – V. 14, № 3. – P. 153-186.
37. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов и др.; Под.ред. Г.А. Крестова. – М.: Наука, 1989. – 256 с.
38. Бонд, А.М. Полярографические методы в аналитической химии / А.М. Бонд. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
39. Besenhard, J.O. Non-aqueous electrolyte solutions / J.O. Besenhard, G. I. Eichinger // J. Electroanal. Chem. – 1976. – V. 68, № 1. – P. 1-18.
40. Липец, Т.В. Электрохимическая стабильность электролитов на основе пропиленкарбоната / Т.В. Липец, В.В. Старостина, М.А. Спрыгина // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 10. – С. 1560-1562.
41. Чанкашвили, М.В. Электровосстановление воды из диметилсульфоксидных растворов / М.В. Чанкашвили, О.О. Денисова, Т.Р. Агладзе // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 3. – С. 318-325.
42. Ostrowski, Z. Potentialabhängige Sorption von konkurrierenden Ionen und Dipolen an Quecksilber. III. / Z. Ostrowski, H.A. Brune, H. Fischer // Electrochim. Acta. – 1964. – V. 9, № 2. – P. 175-201.
43. Suchomelova, L. The effect of the structure of the alkyl group on the polarographic waves corresponding to catalytic hydrogen evolution by organic sulfoxides / L. Suchomelova, J. Zuka, P. Zuman // J. Electroanal. Chem. – 1966. – V. 12, № 3. – P. 194-198.

44. Лукьяница, В.Г. Каталитические волны диалкилсульфоксидов в водных небуферных растворах / В.Г. Лукьяница // Электрохимия. – 1969. – Т. 5, № 7. – С. 883-885.
45. Johnson, E.L. Polarographic reduction of oxygen in dimethylsulfoxide / E.L. Johnson, K.H. Pool, R.E. Hamm // *Analyt. Chem.* – 1966. – V. 38, № 2. – P. 183-185.
46. Курбатов, Д.И. Возможности применения кислых сульфоксидсодержащих растворов в полярографии поливалентных элементов / Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев, Т.П. Подмосковная, А.В. Антонов, С.Б. Илькова // Деп. ВИНТИ. – 1982. – № 438-82Деп.
47. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир, 2003. – 592 с.
48. Органическая электрохимия. Сборник статей. Кн.1 / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистовой. – М.: Химия, 1988. – 470 с.
49. Бродский, А.И. Избранные труды / А.И. Бродский. – Киев: Наукова думка, 1974. – 335 с. (Т.1), 519 с. (Т.2).
50. Плесков, В.А. Электродные потенциалы и энергии сольватации ионов / В.А. Плесков // *Успехи химии.* – 1947. – Т. 16, № 3. – С. 254-278.
51. Фрумкин, А.Н. Поверхностные явления в электрохимии / А.Н. Фрумкин // *Успехи химии.* – 1946. – Т. 15, № 4. – С. 385-402.
52. Хомутов, Н.Е. Термодинамические методы расчета стандартных электродных потенциалов в неводных и смешанных растворителях / Н.Е. Хомутов // *Журн. физич. химии.* – 1968. – Т. 42, № 12. – С. 2229-2232.
53. Butler, J.N. Reference electrodes in aprotic organic solvents / J.N. Butler // *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng.* – 1970. – V. 7, № 1. – P. 77-175.
54. Marcus, Y. Ion-Solvation / Y. Marcus. – N.Y.: Wiley Limited, 1975. – 306 p.
55. Strehlow, H. The chemistry of non-aqueous solvents / H. Strehlow. – N.Y.: Pergamon Press, 1966. – 129 p.
56. Gutmann, V. Chemische Funktionslehre / V. Gutmann. – N.Y.: Wein, 1971. – 159 p.
57. Ilkovic, D. Polarographic studies with dropping mercury cathode. Part XLIV. The dependence of limiting currents on the diffusion constant, on the rate of dropping and the size of drops / D. Ilkovic // *Coll. Czech. Chem. Comm.* – 1934. – V. 6. – P. 498-513.
58. Payne, R. Double electrical layer in non-aqueous solutions / R. Payne // *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng.* – 1970. – V. 7, № 1. – P. 1-76.
59. Elsemongy, M.M. Solvent effect on standard electrode potential / M.M. Elsemongy // *J. Electroanal. Chem.* – 1978. – V. 90, № 1. – P. 49-96.
60. Zuman, P. Techniques, advantages and limitations of organic electroanalytical procedures in non-aqueous media / P. Zuman // *Electrochim. Acta.* – 1976. – V. 21, № 9. – P. 687-692.
61. Кравцов, В.И. Руководство к практическим работам по электрохимии / В.И. Кравцов, Б.С. Красиков, Е.Г. Цвентарный. – Л.: ЛГУ, 1979. – 216 с.
62. Кравцов, В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
63. Басоло, Ф. Механизмы неорганических реакций / Ф. Басоло, Р. Пирсон. – М.: Мир, 1971. – 591 с.
64. Фрумкин, А.Н. Избранные труды. Электродные процессы / А.Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1987. – 336 с.
65. Россотти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россотти, Х. Россотти. – М.: Мир, 1964. – 264 с.

66. Трубачев, А.В. Применение разнолигандных комплексов для полярографического определения переходных элементов / А.В. Трубачев, Д.И. Курбатов, Л.Ю. Демакова, Л.М. Шишкина Ф.Г. Захарьяш // Теория и практика комплексообразования в гомогенных и гетерогенных системах. – Ижевск, 1990. – С. 85-91.
67. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия минерально-органических кластеров Мо, W и U на угольно-пастовых электродах / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Е.А. Суханов // Вестник Удмуртского университета. Серия Химия. – 2005. – № 8. – С. 137-140.
68. Brainina, Kh.Z. Disposable thick film modified grafite electrodes for stripping voltammetry / Kh.Z. Brainina, A.V. Ivanova, N.A. Malakhova // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V. 349. – С. 85-91.
69. Курбатов, Д.И. Изучение комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) в кислых водно-органических растворителях / Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 9. – С. 2255-2260.
70. Трубачев, А.В. Смешанные сульфатные комплексы селена(IV) и теллура(IV) с диметилформамидом и диметилсульфоксидом / А.В. Трубачев, Л.Ю. Демакова, В.И. Корнев, Л.В. Трубачева, Л.М. Шишкина, Ф.Г. Захарьяш // Координационная химия. – 1990. – Т. 16, № 11. – С. 1476-1478.
71. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия р-, d- и f-элементов в минерально-органических фоновых электролитах / А.В. Трубачев // Журн. аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 12. – С. 1264-1270.
72. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия молекулярных нанокластеров металлов в минерально-органических растворителях / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15, № 3. – С. 378-384.
73. Trubachev, A.V. Peculiarities of change valency ions voltammetry in high solvating abilities electrolytes containing concentrated acids / A.V. Trubachev, D.I. Kurbatov, L.V. Trubacheva // J. Heyrovsky Centennial Congress on Polarography organized jointly with 41st Meeting of International Society of Electrochemistry: Proceedings 1. – Praha: Czech. Ac. Sci. – 1990. – P. C.Tu.-152.
74. Trubachev, A.V. New background electrolytes in analytical electrochemistry of metals / A.V. Trubachev, M.A. Shumilova, L.V. Trubacheva // Asianalysis – II: Proceedings II Asian Conference on Analytical Chemistry. – Chungchun: Changchun University. – 1993. – P. 240.
75. Трубачев, А.В. Полярография элементов III-VI групп периодической системы в водно-органических фоновых электролитах с высокой сольватирующей способностью / А.В. Трубачев, Д.И. Курбатов, Л.В. Трубачева // Журн. аналитической химии. – 1993. – Т. 48, № 6. – С. 1076-1079.
76. Trubachev, A.V. Dimethylsulfoxide solvates of the ions of p-f – metals as electrochemically active forms in votammetry / A.V. Trubachev, L.V. Trubacheva, Ye.V. Milovidova // The problems of solvation and complex formation in solutions: Book of abstracts of VII International Conference. – Ivanovo: Institute of Solution Chemistry of the USSR Academy of Sciences. – 1998. – P.392.
77. Трубачев, А.В. Минерально-органические фоновые среды с высокой сольватирующей способностью – перспективные электролиты в вольтамперометрии металлов / А.В. Трубачев, Д.И. Курбатов, Л.В. Трубачева // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии. – Казань, 2000. – С. 283-289.
78. Randles, G.E. A cathode-ray polarograph. Part II. The current-voltage curves / G.E. Randles // Trans. Faraday Soc. – 1948. – V. 44, № 5. – P. 327-338.

79. Гохштейн, А.Я. Новые осциллографические полярографы / А.Я. Гохштейн, Я.П. Гохштейн // Журн. физич. химии. – 1960. – Т. 34, № 7. – С. 1654-1657.
80. Delahay, P. Theory of irreversible waves in oscillographic polarography / P. Delahay // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75, № 5. – P. 1190-1196.
81. Matsuda, H. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen Kathodenstrahl-Polarographie / H. Matsuda, Y. Ayabie // Z. Electrochem. – 1955. – V. 59, № 3. – P. 494-503.
82. Семерано, Дж. Исследования в области осциллографической полярографии с линейным характером изменения напряжения / Дж. Семерано, Е. Вианелло // VII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Доклады иностранных ученых. – М.: АН СССР. – 1959. – С. 49.
83. Стромберг, А.Г. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. Замедленный разряд-ионизация / А.Г. Стромберг // Журн. физич. химии. – 1955. – Т. 29, № 3. – С. 409-423.
84. Стромберг А.Г. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. Приведенный ток обмена и уравнение катодно-анодной волны / А.Г. Стромберг // Журн. физич. химии. – 1955. – Т.29, № 12. – С.2152-2162.
85. Гохштейн, А.Я. Кинетическое уравнение необратимых реакций в осциллографической полярографии / А.Я. Гохштейн, Я.П. Гохштейн // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 131, № 3. – С. 601-605.
86. Делахей, П. Новые приборы и методы в электрохимии / П. Делахей. – М.: ИЛ, 1957. – 510 с.
87. Ватаман, И.И. Применение метода осциллографической полярографии в изучении комплексов, разряжающихся необратимо на электроде / И.И. Ватаман, Е.Г. Чикрызова // Исследования по химии координационных соединений и физ.- хим. методам анализа. – Кишинев: РИО АН Молд.ССР. – 1969. – С.120-124.
88. Трубочев, А.В. Вольтамперометрическое поведение ионов р-элементов в водно-органических фоновых электролитах, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью / А.В. Трубочев, М.А. Шумилова, Л.М. Шишкина // Теория и практика комплексообразования в растворах. – Ижевск: УдГУ. – 1992. – С. 9-14.
89. Сонгина, О.А. Редкие металлы / О.А. Сонгина. – М.: Metallurgia, 1964. – 411 с.
90. Крюкова, Т.И. Полярографический анализ / Т.И. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В. Арефьева. – М.: Госхимиздат, 1959. – 772 с.
91. Chandra, C. Polarographic study of the influence of concentration and nature of the different supporting electrolytes on the kinetics of the irreversible electrode reactions of Ga(III) and Ge(IV) / K. Chandra, M. Singh // J. Indian Chem. Soc. – 1981. – V. 58, № 4. – С. 382-387.
92. Брайнина, Х.З. Инверсионные электроаналитические методы / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
93. Dubey, R.K. Differential pulse polarographic determination of gallium and niobium in samples after preconcentration of their quinoline-8 complexes on microcrystalline naphthalene / R.K. Dubey, M.K. Gupta, B.K. Puri // Analyt. Lett. – 1998. – V. 31, № 5. – P. 841-857.
94. Kariuki, S. Current oscillations in the reduction of indium(III) and gallium(III) in dilute chloride and nitrate solutions at the dropping mercury electrode / S. Kariuki, H.D. Dewald // Electrochim. Acta. – 1998. – V. 43, № 7. – P. 701-704.



95. Турьян, Я.И. Химические реакции в полярографии / Я.И. Турьян. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
96. Каплан, Б.Я. Импульсная полярография / Б.Я. Каплан. – М.: Химия, 1978. – 240 с.
97. Курбатов, Д.И. Вольтамперометрическое определение галлия(III) и цинка(II) в смешанных водно-органических средах / Д.И. Курбатов, Л.Ю. Булдакова // Журн. аналитич. химии. – 1996. – Т.51, № 4. – С. 419-423.
98. Трубочев, А.В. Вольтамперометрическое поведение галлия(III) в минерально-органических электролитах с высокой сольватирующей способностью, содержащих диметилформамид и диметилсульфоксид / А.В. Трубочев, Л.В. Трубочева // Химич. физика и мезоскопия. – 2016. – Т. 18, № 3. – С. 468-474.
99. Кольтгоф, И.М. Полярография / И.М. Кольтгоф, Дж.Дж. Лингейн. – М.: Госхимиздат, 1948. – 480 с.
100. Мамбетказиев, Е.А. Электрохимия дипиридилных комплексов металлов / Е.А. Мамбетказиев. – М.: Наука, 1986. – 158 с.
101. Vlcek, A.A. Tables of Half-wave Potentials of Inorganic Depolarisers / A.A. Vlcek // Chem.Listy. – 1956. – V.50, №3. – P. 400-481.
102. Стромберг, А.Г. К теории спада тока при потенциале нулевого заряда / А.Г. Стромберг, Х.З. Брайнина // Журн. физич. химии. – 1961. – Т. 35, № 9. – С. 2016-2024.
103. Munoz, A.G. Effects of differentiations on the electrochemical behavior of In / A.G. Munoz // Electrochim. Acta. – 1998. – V. 43, № 9. – P. 1067-1075.
104. Hassan, H.N.A. Multivariate analysis of Cd(II), In(III), Tl(I) and Pb(II) in mixtures using square wave anodic stripping voltammetry / H.N.A. Hassan, M.E.M. Hassouna, I.H.I. Habib // Talanta. – 1998. – V. 46, № 5. – P. 1195-1203.
105. Lavale, S.C. Electrochemical behavior of mixed complexes of indium(III) with 2,2-bipyridyl and thiourea – a polarographic study / S.C. Lavale, K.S. Pitre // J. Indian Chem. Soc. – 1987. – V. 64, № 3. – P. 147-149.
106. Трубочев, А.В. Исследование электрохимического поведения оксалатных комплексов индия(III) в ацетатных средах / А.В. Трубочев, Л.Ю. Григорьева // Теория и практика конкурирующего комплексообразования в растворах. – Ижевск, 1988. – С. 37-42.
107. Дятлова, Н.М. Комплексоны / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, И.Д. Колпакова. – М.: Химия, 1970. – 416 с.
108. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
109. Белицкая, Т.Б. Кинетические особенности электродного поведения индия в щелочных глицериновых растворах / Т.Б. Белицкая, А.Д. Стыркас, В.М. Кочегаров // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 11. – С. 1628-1632.
110. Headridge, J.H. Polarography of inorganic substances in dimethylformamide / J.H. Headridge, M. Ashraf, H.L.H. Dodds // J. Electroanal. Chem. – 1968. – V. 16, № 3. – P. 114-116.
111. Rao, A.L. Polarographic determination of Tl, Pd, Ni, Zn and In with diethylenetriamine / A.L. Rao, A. Kumor // Analyst. – 1974. – V.99, №1180. – P. 439-441.
112. Rao, A.L. Note on the polarographic determination of palladium, indium and tellurium with triethylenetetramine / A.L. Rao, A. Kumor // Z. Anal. Chem. – 1975. – V. 273, № 1. – P. 32-37.

113. Рао, А.Л. Полярографическое поведение Tl, Ni, Pd, In, Te и Cr при использовании пентаэтиленгексамина в качестве фонового электролита / А.Л. Рао, А. Кумар, М. Сингх // Журн. аналитич. химии. – 1983. – Т. 38, № 2. – С. 227-232.
114. Suyan, K.M. Polarographic studies of  $\text{In}^{+3}$  complexes with thiodioacetic acid and iminodiacetic acid in aqueous and aquo-non-aqueous media / K.M. Suyan, S.K. Shah, C.M. Gupta // J. Indian Chem. Soc. – 1979. – V. 56, № 2. – P. 923-925.
115. Sudersonan, M., Sundaram A. Effect of mixed solvents on the polarography of indium oxinate complexes / M. Sudersonan, A. Sundaram // J. Electrochem. Soc. India. – 1984. – V. 33, № 4. – P. 235-238.
116. Трубачев, А.В. Электрохимическое поведение индия(III) в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих хлорнокислых электролитах / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева // Химич. физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 107-112.
117. Lingane, J.J. Polarography of Selenium and Tellurium / J.J. Lingane, L.A. Niedrach // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V. 70, № 12. – P. 4115-4120.
118. Zelic, M. Electrochemical Reduction of Selenium(+4) in Acidic Perchlorate Solutions / M. Zelic, L. Sipos, M. Branica // Croatica Chim. Acta. – 1985. – V. 58, № 1. – P. 43-55.
119. Christian, G.D. Study of Selenium(IV) at a Dropping Mercury Electrode by Cyclic Voltammetry with Triangle Polarization / G.D. Christian, J. Bufjle, J.V. Haerdi // J. Electroanal. Chem. – 1980. – V. 109, № 1-3. – P. 187-194.
120. Campanella, L. Voltammetric Behavior of Selenium(IV) at Hanging Mercury Drop Electrodes in Acetate Buffer / L. Campanella, T. Ferri // J. Electroanal. Chem. – 1984. – V. 165, № 1-2. – P. 241-249.
121. Sharma, S.K. Reduction of selenite ions in aqueous mixtures of formamide, dimethyl formamide, acetonitrile, dioxan and dimethylsulfoxide / S.K. Sharma, S.K. Bhargava, J.N. Gaur // J. Electrochem. Soc. India. – 1980. – V. 29, № 2. – P. 62-65.
122. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия селена(IV) и теллура(IV) в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих фоновых электролитах / А.В. Трубачев, Л.Ю. Григорьева, Л.М. Шишкина, Ф.Г. Захарьяш // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 4. – С. 482-485.
123. Vajda, F. Stripping voltammetry of Se(IV) compounds with the hanging drop electrode / F. Vajda // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. – 1970. – V. 63, № 3. – P. 257-265.
124. Жданов, С.И. О природе полярографических волн четырехвалентных селена и теллура / С.И. Жданов, Р.Д. Пац // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, № 8. – С. 947-954.
125. Оганесян, Э.Н. Сульфатные комплексы селена(IV) в растворе / Э.Н. Оганесян, Э.Е. Капанцян, Р.А. Сапкисян, Б.И. Набиванец, Г.Г. Бабаян // Журн. неорганической химии. – 1986. – Т. 31, № 7. – С. 1882-1884.
126. Баешов, А. Электрохимия селена, теллура и полония / А. Баешов, М.Ж. Журинов, С.И. Жданов. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1989. – 169 с.
127. Стацюк, В.Н. Переменно-токовая полярография Se(IV) и Te(IV) в кислых сульфатных растворах / В.Н. Стацюк // Доклады АН РК. – 2003. – № 6. – С. 84-88.
128. Набиванец, Б.И. Сульфатные комплексы теллура(IV) в растворе / Б.И. Набиванец, Э.Н. Оганесян, Э.Е. Капанцян, Г.Г. Бабаян // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т. 25, № 2. – С. 567-569.
129. Трубачев, А.В. Одновременное вольтамперометрическое определение селена и теллура в кислых водноорганических электролитах / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова,

Л.М. Шишкина, Л.В. Трубачева // Журн. аналитич. химии. – 1991. – Т. 46, № 11. – С. 2236-2240.

130. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия металлов в минерально-органических электролитах: от сольватов до электроактивных наноансамблей / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева, М.А. Шумилова // Электрохимические методы анализа-2012: Материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа. – Уфа: БашГУ. – 2102. – С. 17.

131. Трубачев, А.В. Минерально-органические электролиты с высокой сольватирующей способностью и возможности их применения в электроаналитической химии металлов / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева // Химич. физика и мезоскопия. – 2015. – Т. 17, №. 3. – С. 396-402.

132. Trubachev, A.V. Modelling selective electroanalytical reactions of metal ions in mineral-organic media / A.V. Trubachev, L.V. Trubacheva, M.A. Shumilova, Ye.A. Sukhanov // Fifth International Congress on Analytical Sciences, ICAS-2006: Book of Abstr. – Moscow, RAS. – 2006. – P. 260-261.

133. Kurbatov, D.I. The application of different-ligand complexes in polarographic determination of the transition elements / D.I. Kurbatov, A.V. Trubachev // European Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis-V: Book of Abstr. – Cracow, PAN. – 1984. – P. 21(1-20).

134. Trubachev, A.V. Electrochemical activity of d-metals coordination compounds in high-solvating ability media / A.V. Trubachev, D.I. Kurbatov // 30-th International Conference on Coordination Compounds: Proceedings. – Kyoto, IICS. – 1994. – P. 2P41.

135. Trubachev, A.V. Electrochemical behavior of dimethylsulfoxide complexes of metals in sulfate electrolytes / A.V. Trubachev, L.V. Trubacheva, Ye.V. Milovidova // 32-nd International Conference on Coordination Compounds: Book of Abstr. – Santiago, CANS. – 1994. – P. 2P41.

136. Трубачев, А.В. Концентрированные растворы минеральных кислот и смешанные растворители – фоновые электролиты в полярографии легкогидролизующихся ионов металлов / А.В. Трубачев, Д.И. Курбатов // Журн. аналитич. химии. – 1995. – Т. 50, № 7. – С. 761-765.

137. Левинскас, А. Электроосаждение молибдена и вольфрама из формамидных растворов / А. Левинскас // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, № 1. – С. 115-117.

138. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение молибдена в кислых водно-органических растворах / Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев // Журн. аналитич. химии. – 1982. – Т. 37, № 11. – С. 2002-2006.

139. Трубачев, А.В. Электрохимия диметилсульфоксидных комплексов элементов VI группы периодической системы Д.И. Менделеева / А.В. Трубачев, Д.И. Курбатов, М.А. Шумилова, Л.Ю. Артамонова // Теория и практика комплексообразования в растворах. – Ижевск, 1994. – С. 32-36.

140. Курбатов, Д.И. Кинетика и механизм восстановления молибдена(VI) и вольфрама(VI) в кислых водноорганических средах / Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 8. – С. 1038-1042.

141. Алексеева, И.А. О способе координации диметилсульфоксида молибденом(VI) в комплексных соединениях / И.А. Алексеева, Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев // Журн. неорг. химии. – 1984. – Т. 29, № 10. – С. 2686-2687.

142. Бухтияров, В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько // Успехи химии. – 2000. – Т. 70, № 2. – С. 167-181.

143. Трубачев, А.В. Вольтамперометрические методы идентификации и количественного анализа кластеров металлов / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева // Кластерные системы и материалы. – Ижевск, 1997. – С. 237-241.
144. Trubachev, A.V. Molecular nanoclusters as analytical forms in voltammetry of d- and f-metals / A.V. Trubachev, L.V. Trubacheva // European Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis-XVII: Book of Abstr. – Warsaw, BEL Studio Sp. – 2013. – P. 480.
145. Трубачев, А.В. Методика локального электрохимического определения толщины молибденовых покрытий с применением минерально-органических электролитов / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80, № 9. – С. 45-47.
146. Тарасов, В.В. Использование рентгенофлуоресцентных анализаторов для определения металлов в продуктах изнашивания / В.В. Тарасов, А.В. Трубачев // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 686-687.
147. Трубачев, А.В. Рентгенофлуоресцентно-электрохимическое определение состава продуктов изнашивания металлических покрытий с одновременной оценкой их износостойкости / А.В. Трубачев, В.В. Тарасов // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4, № 2. – С. 184-187.
148. Трубачев, А.В. Новые электроаналитические технологии на основе применения кластерных ансамблей «металл-органический растворитель» / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева // Аналитика и аналитики: Рефераты докладов II Международного Форума. – Воронеж: ВГТА. – 2008. – Т.1. – С. 83.
149. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия минерально-органических кластерных ансамблей на основе d-металлов / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева // Аналитика России-2009: Материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Краснодар: КубГУ. – 2009. – С. 310.
150. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение вольфрама в железосодержащих объектах / Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев // Журн. аналитич. химии. – 1983. – Т. 38, № 12. – С. 2202-2204.
151. Курбатов, Д.И. Способ полярографического определения молибдена(VI) и вольфрама(VI) в сталях и сплавах / Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев // АС СССР № 949480. – 1982.
152. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение молибдена и вольфрама в сплавах на алюминиевой основе / Д.И. Курбатов, А.В. Трубачев // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50, № 5. – С. 6-7.
153. Трубачев, А.В. Электрохимия диметилформамидных комплексов элементов VI группы периодической системы Д.И. Менделеева / А.В. Трубачев // Проблемы механики и материаловедения. – Ижевск, 1994. – С. 167-171.
154. Трубачев, А.В. Вольтамперометрическое поведение вольфрама(VI) в кислых этиленгликольсодержащих фоновых электролитах / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Д.И. Курбатов // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, № 3. – С. 260-262.
155. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение вольфрама(VI) в кислых этанольных растворах, содержащих 8-меркаптохинолин / Д.И. Курбатов, М.А. Шумилова, А.В. Трубачев // Журн. аналитич. химии. – 1991. – Т. 46, № 7. – С. 1403-1406.
156. Курбатов, Д.И. Вольтамперометрическое определение вольфрама в сплавах с применением 8-меркаптохинолина / Д.И. Курбатов, М.А. Шумилова, А.В. Трубачев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 1996. – Т. 62, № 3. – С. 10-11.

157. Трубацев, А.В. Сорбционное выделение минерально-органических кластеров d-металлов на углеродсодержащих матрицах / А.В. Трубацев, Л.В. Трубацева, М.А. Шумилова // Разделение и концентрирование в аналитической химии: Материалы Международного симпозиума. – Краснодар: КубГУ. – 2002. – С. 116-117.
158. Шумилова, М.А. Вольтамперометрия вольфрама(VI) на угольном пастовом электроде, модифицированном 8-меркаптохинолином и диметилсульфоксидом / М.А. Шумилова, А.В. Трубацев, Д.И. Курбатов // Журн. аналитич. химии. – 1997. – Т. 52, № 8. – С. 831-833.
159. Trubachev, A.V. X-Ray fluorescent electrochemical technique – a new approach to the analysis of multi-layer metallic structures and their wear-resistance / A.V. Trubachev, V.V. Tarasov, L.V. Trubacheva // *Chimia*. – 1998. – V. 52, № 7/8. – P. 417.
160. Трубацев, А.В. Применение минерально-органических фоновых электролитов для повышения чувствительности и точности вольтамперометрического анализа / А.В. Трубацев, Л.В. Трубацева, М.А. Шумилова // Актуальные проблемы аналитической химии: Материалы Всероссийской конференции. – М.: МГУ. – 2002. – Т. 2. – С. 116-117.
161. Трубацев, А.В. О методе системной селективности в вольтамперометрии p- и d-элементов на смешанных минерально-органических фонах / А.В. Трубацев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубацева // Химический анализ веществ и материалов: Материалы Всероссийской конференции. – М.: МГУ. – 2000. – С. 371-372.
162. Трубацев, А.В. О количественных соотношениях аналитов в вольтамперометрии металлов при реализации метода системной селективности / А.В. Трубацев, Л.В. Трубацева, Е.А. Суханов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – Волгоград: ВолГУ. – 2011. – Т. 4. – С. 418.
163. Трубацев, А. В. Вольтамперометрическое поведение ионов РЗЭ цериевой подгруппы в минерально-органических фоновых электролитах с высокой сольватирующей способностью / А.В. Трубацев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубацева // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 6, № 5. – С. 507-511.
164. Шумилова, М.А. Вольтамперометрия ионов f-элементов иттриевой подгруппы в галогенидных и смешанных минерально-органических фоновых электролитах / М.А. Шумилова, А.В. Трубацев // Химич. физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10, № 4. – С. 495-504.
165. Шумилова, М.А. Вольтамперометрия фторидных комплексов f-элементов иттриевой подгруппы / М.А. Шумилова, А.В. Трубацев // Химич. физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 646-649.
166. Трубацев, А.В. Минерально-органические сольваты – новые электрохимически активные формы f-элементов в вольтамперометрическом анализе // А.В. Трубацев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубацева, Е.А. Суханов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – Казань: ПФУ. – 2003. – Т. 2. – С. 327.
167. Trubachev, A.V. New background electrolytes for rare-earth metals determination / A.V. Trubachev, L.V. Trubacheva, Ye.V. Milovidova // European Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis-IX: Book of Abstr. – Bologna, ICS. – 1996. – WeP. 43.
168. Trubachev, A.V. / Voltammetric determination of rare-earth elements in high-solvating ability mineral-organic solvents // A.V. Trubachev, Ye.V. Milovidova, L.V. Trubacheva // International Congress on Analytical Chemistry: Abstracts. – Moscow: MSU. – 1997. – V. 1. – P. G37.

169. Трубачев, А.В. Новые минерально-органические фоновые электролиты для селективного вольтамперометрического определения ионов редкоземельных элементов / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева, Е.А. Суханов // VI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа ЭМА-2004: Сборник докладов. – УФА: НИИБЖ. – С. 114-116.
170. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия ионов РЗЭ в галогенидных минерально-органических фоновых электролитах / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – М.: ИФХЭ РАН. – 2007. – Т. 4. – С. 233.
171. Трубачев, А.В. Электрохимическое поведение гадолиния в растворах галогенидов / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова // Вестник Удмуртского университета. Серия Химия. – 2007. – № 9. – С. 137-142.
172. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия гадолиния (III) во фторидных и смешанных минерально-органических фоновых электролитах / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2008. – № 2. – С. 119-128.
173. Shumilova, M.A. Voltammetry of gadolinium(III) – dimethylformamide – fluoride complexes / M.A. Shumilova, A.V. Trubachev // European Conference on Analytical Chemistry Euroanalysis-XVII: Book of Abctr. – Warsaw, BEL Studio Sp. – 2013. – P. 482.
174. Шумилова, М.А. О способе координации диметилформамида гадолинием(III) в смешаннолигандном комплексе / М.А. Шумилова, А.В. Трубачев // Химич. физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11, № 3. – С. 329-333.
175. Шумилова, М.А. О составе смешаннолигандного комплекса гадолиния(III) во фторидно-диметилформамидном электролите / М.А. Шумилова, А.В. Трубачев // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 11. – С. 1932-1936.
176. Шумилова, М.А. Диметилформамидфторидные фоновые электролиты – новые среды для вольтамперометрического определения гадолиния(III) / М.А. Шумилова, А.В. Трубачев // Журн. аналитич. химии. – 2015. – Т. 70, № 7. – С. 754-757.
177. Шумилова, М.А. Вольтамперометрия тербия(III) в галогенидных фоновых электролитах / М.А. Шумилова, А.В. Трубачев // Вестник Удмуртского университета. Серия Химия. – 2004. – № 9. – С. 143-148.
178. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия урана(VI) в сильносольтватирующих минерально-органических фоновых электролитах / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева // Комплексообразование и электрохимические процессы в поликомпонентных системах. – Ижевск, 2000. – С. 109-119.
179. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия урана в буферных водно-органических средах / А.В. Трубачев, Е.А. Суханов // Химич. физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10, № 1. – С. 83-90.
180. Трубачев, А.В. Вольтамперометрия урана(VI) в диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих ацетатных средах / А.В. Трубачев, Е.А. Суханов, М.Ф. Кузнецов, Л.В. Трубачева // Вестник Удмуртского университета. Серия Химия. – 2006. – № 8. – С. 207-210.
181. Трубачев, А.В. Вольтамперометрическое поведение ионов уранила в кислых водно-органических растворах / А.В. Трубачев, Е.А. Суханов // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11, № 4. – С. 242-249.
182. Трубачев, А.В. Способ определения урана(VI) в растворах / А.В. Трубачев, Е.А. Суханов // Патент РФ 2370760. – 2009.

183. Трубачев, А.В. Методика вольтамперометрического определения урана(VI) в буферных водно-органических средах / А.В. Трубачев, Е.А. Суханов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 3. – С. 9-11.
184. Трубачев, А.В. Вольтамперометрическое поведение урана(VI) в сернокислых растворах пиридина / А.В. Трубачев, М.А. Шумилова, Л.В. Трубачева // Журн. аналитич. химии. – 2002. – Т. 57, № 3. – С. 283-287.
185. Трубачев, А.В. Концентрирование и вольтамперометрическое определение тория(IV) и урана(VI) с помощью углеродсодержащих матриц в присутствии органических растворителей с высокой сольватирующей способностью / А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева, Е.А. Суханов // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: Материалы II Международного симпозиума. – Краснодар: КубГУ. – 2005. – С. 426-427.
186. Курбатов, Д.И. Полярографические свойства титана в фосфорнокислых растворах / Д.И. Курбатов // Известия Сибирского отделения АН СССР. – 1958. – № 3. – С. 35-39.
187. Курбатов, Д.И. Механизм и кинетика восстановления титана(IV) на ртутном электроде в растворах ортофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, № 12. – С. 1765-1768.
188. Курбатов, Д.И. Влияние температуры на электродную реакцию восстановления титана(IV) в растворах ортофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 1. – С. 102-105.
189. Курбатов, Д.И. Полярографический метод определения примеси железа и титана в металлическом ниобии и его окиси / Д.И. Курбатов // Химия и технология редких металлов. Труды Института химии Уральского филиала АН СССР. – 1963. – № 7. – С. 171-174.
190. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение ниобия, титана и железа в металлическом тантале и его окиси / Д.И. Курбатов // Журн. аналитич. химии. – 1961. – Т. 16, №.1. – С. 36-38.
191. Курбатов, Д.И. Определение ниобия, титана и железа с использованием полярографа переменного тока / Д.И. Курбатов, С.Б. Илькова // Журн. аналитич. химии. – 1972. – Т. 27, № 3. – С. 483-486.
192. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение титана(IV) в присутствии циркония и хрома(III) / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Журн. аналитич. химии. – 1975. – Т. 30, № 7. – С. 1425-1427.
193. Курбатов, Д.И. Осциллополярографическое изучение комплексов титана(IV) и молибдена(VI) в фосфорнокислых средах / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27, № 5. – С. 1170-1173.
194. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение титана(IV) в органических производных ортотитановой кислоты / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина, А.В. Подольский // Журн. аналитич. химии. – 1978. – Т. 33, № 11. – С. 2137-2139.
195. Курбатов, Д.И. Полярографические свойства ниобия в фосфорных кислотах / Д.И. Курбатов // Журн. аналитич. химии. – 1959. – Т.14, №. 1. – С. 63-65.
196. Курбатов, Д.И. Полярографическое исследование титана и ниобия в пиррофосфорнокислых растворах / Д.И. Курбатов // Известия Сибирского отделения АН СССР. – 1959. – № 5. – С. 81-85.

197. Курбатов, Д.И. Влияние температуры на катодное восстановление ниобия(V) в растворах ортофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов, Р.Н. Обожина // Электрохимия, – 1976. – Т. 12, № 1. – С. 99-102.
198. Курбатов, Д.И. Полярографическое поведение ниобия в присутствии титана и железа на фоне пирофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов // Известия Сибирского отделения АН СССР. – 1959. – № 5. – С. 81-85.
199. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение ниобия в сталях и ферросплавах на фоне фосфорных кислот / Д.И. Курбатов, И.С. Скорынина // Заводская лаборатория. – 1962. – Т. 18, № 9. – С. 1061-1062.
200. Курбатов, Д.И. О прямом полярографическом определении ниобия и титана в лопаритовом концентрате / Д.И. Курбатов, И.С. Скорынина // Теория и практика полярографического анализа: Материалы Первого Всесоюзного совещания по полярографическому анализу. – Кишинев: Штиница. – 1962. – С. 258-260.
201. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение ниобия в сталях и сплавах на никелевой основе / Д.И. Курбатов, М.Ю. Янченко, А.В. Антонов, С.Б. Илькова // Заводская лаборатория. – 1987. – Т. 53, № 8. – С. 8-9.
202. Курбатов, Д.И. О составе комплексов ниобия(V) в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  – этиленгликоль / Д.И. Курбатов, М.Ю. Янченко // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 1. – С. 214-218.
203. Курбатов, Д.И. Кинетика и механизм катодного восстановления молибдена(VI) на ртутном каплюющем электроде в растворах пирофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов // Журн. аналитич. химии. – 1972. – Т. 27, № 3. – С. 487-491.
204. Курбатов, Д.И. Механизм и кинетика восстановления вольфрама(VI) на ртутном каплюющем электроде в растворах ортофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов, Г.А. Тугушева // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 6. – С. 942-945.
205. Курбатов, Д.И. Определение вольфрама в присутствии ниобия и тантала на фоне ортофосфорной кислоты с использованием полярографов переменного тока / Д.И. Курбатов, С.Б. Илькова // Журн. аналитич. химии. – 1974. – Т. 29, № 7. С. 1430-1433.
206. Курбатов, Д.И. Кинетика восстановления вольфрама(VI) на ртутном каплюющем катоде в растворах пирофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов, Г.А. Тугушева // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 1. – С. 25-30.
207. Курбатов, Д.И. Влияние температуры на процесс восстановления вольфрама(VI) на ртутном каплюющем электроде в растворах орто- и пирофосфорной кислот / Д.И. Курбатов, Г.А. Тугушева // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 10. – С. 1529-1533.
208. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение вольфрама(VI) в растворах серной кислоты и ее смесях с фосфорными кислотами / Д.И. Курбатов, Г.А. Тугушева // Журн. аналитич. химии. – 1976. – Т. 31, № 3. – С. 490-497.
209. Курбатов, Д.И. О полярографическом поведении вольфрама, ниобия, титана и железа при совместном присутствии в пирофосфорнокислых растворах / Д.И. Курбатов, И.С. Скорынина // Журн. аналитич. химии. – 1962. – Т. 17, № 6. С. – 711-717.
210. Курбатов, Д.И. Осциллополярографическое определение титана(IV), ниобия(V), вольфрама(VI) и молибдена(VI) в присутствии урана(VI) / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Журн. аналитич. химии. – 1977. – Т. 32, № 10. – С. 2082-2084.
211. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение молибдена, вольфрама и титана при совместном присутствии / Д.И. Курбатов, С.Б. Илькова, Г.А. Тугушева // Журн. аналитич. химии. – 1977. – Т. 32, № 4. – С. 741-744.



212. Курбатов, Д.И. Поведение вольфрама(VI) на ртутном капающем электроде в растворах соляной кислоты / Д.И. Курбатов, Г.А. Тугушева // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, № 4. – С. 469-473.
213. Курбатов, Д.И. О возможности полярографического определения урана в присутствии титана в фосфорнокислой среде / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Химия соединений редких тугоплавких металлов. Труды Института химии Уральского филиала АН СССР. – 1967. – № 14. – С. 155-157.
214. Курбатов, Д.И. О возможности осциллополярографического определения урана в присутствии титана в фосфорнокислой среде / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ. – 1968. – № 12. С. 157-160.
215. Курбатов, Д.И. Кинетика катодного восстановления уранил-ионов в растворах пирофосфорной кислоты / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 8. – С. 1223-1226.
216. Курбатов, Д.И. Влияние температуры на катодное восстановление иона уранила в растворах фосфорных кислот / Д.И. Курбатов, Г.И. Никитина // Редколлегия журнала «Электрохимия»: М., 1977, 8 с. – Деп. ВИНТИ 15.10.1977, № 4007-77Деп.
217. Курбатов, Д.И. Полярографическое определение хрома в сталях и чугунах / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина // Журн. аналитич. химии. – 1992. – Т. 47, № 4. – С. 747-749.
218. Курбатов, Д.И. О возможности полярографического определения меди и кадмия в присутствии ниобия и тантала / Д.И. Курбатов, С.А. Павлова // Физико-химические исследования соединений редких тугоплавких элементов. Труды Института химии Уральского филиала АН СССР. – 1966. – № 9. – С. 87-96.
219. Курбатов, Д.И. Вольтамперометрическое определение цинка в алюминий-, галлийсодержащих сплавах, щелочных растворах и металлоорганических соединениях / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина, Л.Ю. Булдакова // Журн. аналитич. химии. - 1985. – Т. 40, № 3. – С. 444-446.
220. Курбатов, Д.И. Вольтамперометрическое изучение восстановления цинка(II) в фосфорнокислых электролитах / Д.И. Курбатов, Г.А. Никитина, Л.Ю. Булдакова // Электрохимия. – Т. 22, № 7. – С. 979-980.
221. Справочник по электрохимии / Под редакцией А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Введение.....	3
Список сокращений.....	6
2. Минерально-органические фоновые среды.....	8
2.1. Сольватационные эффекты и донорная активность смешанных минерально-органических растворителей.....	8
2.2. Влияние органических растворителей с высокой сольватирующей способностью на свойства металлокомплексов в растворах МОРС.....	24
2.3. Физико-химические свойства органических растворителей, применяемых в вольтамперометрии металлов.....	39
2.4. Электрохимическая устойчивость минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью.....	54
3. Вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала в исследовании электроаналитических характеристик металлов.....	59
3.1. Общая характеристика метода вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала.....	59
3.2. Процессы с обратимым переносом заряда.....	64
3.3. Процессы с необратимым переносом заряда.....	66
3.4. Влияние сопряженных химических реакций и процессов адсорбции на характеристики вольтамперограмм.....	69
4. Электрохимические процессы в минерально-органических средах.....	76
4.1. Роль реакционной среды в электрохимических процессах.....	76
4.2. Влияние МОРС на значения электродных потенциалов и характеристики вольтамперных кривых.....	78
4.3. Электроды сравнения для вольтамперометрических измерений в смешанных водно-органических растворителях.....	85
4.4. Электрохимические реакции с участием металлокомплексов, образующихся в водных и смешанных водно-органических растворах..	88
4.5. Процессы комплексообразования с участием МОРС и их влияние на селективность вольтамперометрического определения металлов.....	100
4.6. Электрохимические процессы с участием растворенного в МОРС кислорода и его влияние на проведение вольтамперометрических измерений.....	107
5. Вольтамперометрия элементов I-VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева в растворах МОРС.....	110
5.1. Уравнения вольтамперометрии для исследования систем «металлокацион-МОРС».....	111
5.2 Вольтамперометрическое поведение p-элементов в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих электролитах..	115
5.2.1. Галлий, индий, таллий.....	116
5.2.2. Германий, олово, свинец.....	136

5.2.3. Сурьма, висмут.....	141
5.2.4. Селен, теллур.....	144
5.3. Вольтамперометрия d-элементов в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих минерально-органических электролитах.....	151
5.3.1. Скандий, иттрий.....	152
5.3.2. Титан, цирконий, гафний.....	154
5.3.3. Ванадий, ниобий, тантал.....	158
5.3.4. Молибден.....	162
5.3.5. Вольфрам.....	178
5.3.6. Кобальт, никель.....	190
5.3.7. Железо, марганец, хром.....	193
5.3.8. Медь, цинк, кадмий.....	198
5.3.9. Палладий, платина, серебро.....	204
5.4. Вольтамперометрическое поведение f-элементов в растворах МОРС, содержащих диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин.....	208
5.4.1. Редкоземельные элементы.....	208
5.4.2. Уран, торий.....	220
6. Вольтамперометрия ЛГИМ в концентрированных минерально-органических электролитах (по материалам Уральской академической школы электроаналитиков).....	232
6.1. Электрохимическое поведение титана(IV) в растворах фосфорной и серной кислот.....	233
6.2. Вольтамперометрия ниобия(V) в растворах орто-, пирофосфорной кислоты и хлористоводородносернокислых минерально-органических электролитах.....	236
6.3. Вольтамперометрическое поведение молибдена(VI) и вольфрама(VI) в концентрированных растворах минеральных кислот.....	239
6.4. Электрохимическое поведение урана(VI) в концентрированных растворах фосфорных кислот.....	248
6.5. Методы вольтамперометрического определения хрома, меди, кадмия и цинка с применением фосфорнокислых электролитов.....	251
7. Заключение.....	255
8. Приложения.....	259
Приложение 1.....	260
Свойства органических растворителей	
Приложение 2.....	264
Эмпирические параметры льюисовской кислотности и основности водных растворов органических растворителей	
Приложение 3.....	265

Растворимость неорганических солей – компонентов фоновых электролитов в органических растворителях при 25 °С	
Приложение 4.....	267
Потенциалы полуволн перхлоратов металлов в органических растворителях, применяемых в качестве компонентов смешанных минерально-органических фоновых электролитов в вольтамперометрии	
Приложение 5.....	271
Потенциалы полуволн металлокаатионов в водных средах	
Приложение 6.....	278
Потенциалы максимумов катодных токов металлокаатионов в смешанных минерально-органических растворителях	
Приложение 7.....	282
Кинетические параметры электровосстановления металлов из неводных сред	
Приложение 8.....	284
Кинетические параметры электровосстановления металлов из водных сред	
Приложение 9.....	286
Состав и устойчивость комплексных сольватов металлов, преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде в смешанных минерально-органических фоновых электролитах	
Приложение 10.....	291
Потенциалы анодного растворения ртутного капельного электрода в органических растворителях	
Список литературы.....	292
Содержание.....	306

Научное издание

Трубачев Алексей Владиславович

Трубачева Лариса Викторовна

**МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ  
В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ МЕТАЛЛОВ**

Монография

*Авторская редакция*

ISBN 978-5-4312-0656-6



Подписано в печать ,,,,,,. Формат 60х84  $\frac{1}{16}$

Усл.печ.л. 17,16. Уч.-изд. л. 18,36.

Тираж ? экз. Заказ № ?

Издательский центр «Удмуртский университет»

426034, Ижевск, Университетская, д.1, корп. 4, каб.207

Тел./факс: + 7 (3412) 500-295 E-mail: editorial@udsu.ru